

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio de la contaminación por compuestos organoclorados
en algunas comunidades biológicas del sur de España**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Luis Manuel Hernández Saint-Aubin

Madrid, 2015

B

BIBLIOTECA UCM



5304822152

F.V.

T. 632.951
HER
est

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS
BIOLOGICAS

ESTUDIO DE LA CONTAMINACION POR COMPUESTOS ORGANOCLORADOS
EN ALGUNAS COMUNIDADES BIOLOGICAS DEL SUR DE ESPAÑA.

M E M O R I A

PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

EN CIENCIAS BIOLOGICAS

POR

LUIS MANUEL HERNANDEZ SAINT-AUBIN



R. - 20. 141

MADRID, JULIO 1976

Este trabajo ha sido realizado en el Instituto de Química Orgánica General del Patronato Juan de la Cierva, bajo la dirección del Dr. D. Gonzalo Baluja Marcos, a quién hago expresión de mi más profundo agradecimiento.

Asimismo, he de mostrar mi reconocimiento al Dr. D. Miguel Angel Murado García por las orientaciones que de todo tipo me ha proporcionado.

También hago constar mi más sincera gratitud a los Drs. Valverde, Castroviejo, Delibes, Hiraldo y Sánchez, de la Estación Biológica de Doñana, por las facilidades dadas para la obtención de muestras, así como por las orientaciones de tipo ecológico proporcionadas.

Por último, expreso mi reconocimiento a mis inestimables compañeros de laboratorio María Cristina Tejedor Gilmartín, María José -- González Carlos y José Antonio Lázaro Campos, por sus constantes colaboraciones que han contribuido a dar fin a esta memoria.

I N D I C E

| | <u>Pag.</u> |
|---|-------------|
| PARTE I : CONSIDERACIONES TEORICAS..... | 1 |
| 1.- Introducción..... | 2 |
| 1.1.- Los plaguicidas y la contaminación del medio. | 6 |
| 1.1.1.- Insecticidas: clasificación..... | 9 |
| 1.1.1.A.- Formas de toxicidad de los insecticidas.. | 10 |
| 1.1.1.B.- Efectos indirectos de los insecticidas... | 11 |
| 1.1.2.- Factores que afectan a la contaminación ambiental..... | 20 |
| 1.1.2.A.- Diseminación de los insecticidas..... | 20 |
| 1.1.2.B.- Persistencia de los insecticidas..... | 24 |
| 1.2.- La problemática de los insecticidas en un contexto ecológico..... | 32 |
| 1.2.1.- Las cadenas alimenticias..... | 32 |
| 1.2.2.- Incidencia de los insecticidas en la dinámica de los ecosistemas..... | 35 |
| 2.- Los bifenilos policlorados y la contaminación del medio..... | 42 |
| 2.1.- Introducción al estudio de los bifenilos policlorados..... | 43 |
| 2.2.- Ingreso y diseminación de los bifenilos policlorados en el medio..... | 45 |
| 2.3.- Presencia de los bifenilos policlorados en el | |

| | <u>Pag.</u> |
|---|-------------|
| medio..... | 47 |
| 2.4.- Toxicidad de los bifenilos policlorados..... | 53 |
| 2.5.- Metabolismo, efectos indirectos y sobre la re- producción de los bifenilos policlorados..... | 60 |
| 2.6.- Los bifenilos policlorados y el organismo huma no..... | 64 |
| 3.- Alcance y justificación del presente trabajo.... | 67 |
| PARTE II : TECNICA EXPERIMENTAL..... | 75 |
| 1.- Muestreos y tratamiento preanalítico..... | 76 |
| 2.- Métodos de extracción..... | 84 |
| 3.- Purificación de los extractos..... | 86 |
| 3.1.- Reparto entre disolventes inmiscibles..... | 88 |
| 3.2.- Cromatografía de adsorción | 92 |
| 4.- Examen cromatográfico de los extractos..... | 95 |
| 4.1.- La columna cromatográfica..... | 96 |
| 4.2.- Identificación de residuos y su determinación cuantitativa..... | 102 |
| 4.3.- Confirmación química de la identidad de los re siduos encontrados..... | 103 |
| PARTE III : RESULTADOS Y SU INTERPRETACION..... | 108 |
| 1.- Resultados obtenidos a lo largo del cauce del -- río Guadalquivir..... | 109 |
| 2.- Resultados obtenidos en la Reserva Biológica de Doñana..... | 128 |

Pag.

| | |
|--|-----|
| 3.- Resultados obtenidos en las costas del sur y su- reste español..... | 194 |
| PARTE IV : RESUMEN DE LAS CONCLUSIONES..... | 221 |
| PARTE V : BIBLIOGRAFIA..... | |

P A R T E I :

C O N S I D E R A C I O N E S

T E O R I C A S

1.- I N T R O D U C C I O N

1.- INTRODUCCION.

Bajo un enfoque rigurosamente histórico, la problemática de la contaminación ambiental comienza cuando el hombre - descubre el control del fuego. En efecto, a partir de este - momento surge un incremento de las combustiones que pone en circulación cantidades adicionales fundamentalmente de anhídrido carbónico, pero también de toda una larga serie de productos que, aún no siendo ajenos al acontecer natural de muchos de los procesos espontáneos del planeta, lo cierto es - que podrían verse como los primeros antecedentes de la alteración de la dinámica biogeoquímica natural por el hombre.

Con todo, las implicaciones de las combustiones artificiales, en este aspecto, no comienzan a ser significativas - desde un punto de vista cuantitativo, hasta principios del - siglo XIX, en el que se elevan espectacularmente como consecuencia del desarrollo industrial, aunque podrían citarse repercusiones ya muy anteriores en otro orden de hechos relacionados con la integridad de los sistemas ecológicos; tales son, por ejemplo, las extensas deforestaciones que tienen lugar en toda Europa durante la Edad Media y principios de la Moderna y que pueden contarse como una de las causas de que el hombre buscara en el carbón fósil una fuente adicional de combustible para sus necesidades crecientes.

Pero el advenimiento de la Edad Contemporánea, desde el punto de vista que tratamos, trajo algo más que un incremento de las combustiones. El hombre, sometido a una presión demográfica sin precedentes y a unos nuevos modos de vida derivados del crecimiento industrial, se vió obligado a remodelar profundamente su ambiente natural para adaptarlo a sus propios fines, tarea que acometió no solo intensificando sus actuaciones tradicionales, sino también poniendo en juego toda una larga serie de recursos tecnológicos que, en ciertos casos, suponen la introducción de nuevos factores, relaciones y productos en el ciclaje biogeoquímico natural de la materia.

El término "xenobiótico" -acuñado para designar muchos nuevos compuestos orgánicos de síntesis que no se articulan, o lo hacen muy defectuosamente, en los procesos bioquímicos de los seres vivos- alude precisamente a este carácter de -- ajenos a la dinámica natural que presentan diversos contaminantes que han alcanzado una gran dispersión en el medio durante las últimas décadas.

En la presente Memoria -y dentro de la problemática de la contaminación ambiental por productos químicos de elevada persistencia- vamos a restringirnos al estudio de esta contaminación por residuos de plaguicidas (especialmente insecti-

cidas organoclorados) -cuyo masivo empleo está íntimamente -
relacionado con una necesidad de primer orden, como es la --
producción de alimentos- y por unos compuestos englobados ba,
jo la denominación de bifenilos policlorados (PCBs), cuya am
plia utilización por parte de la industria, en sus diferen--
tes ramas, plantea una serie de problemas de índole análoga
a los que ocasionan los plaguicidas.

1.1.- LOS PLAGUICIDAS Y LA CONTAMINACION DEL MEDIO.

Puede pensarse que los orígenes de la lucha contra las plagas se remontan a etapas muy tempranas de la presencia humana sobre la tierra. Ya en la civilización griega se poseían conocimientos concretos sobre cómo combatirlas, pero a lo largo del discurrir de los siglos, el avance ha sido extremadamente lento, con un escaso -sino nulo- perfeccionamiento de los procedimientos.

Esta situación se ha mantenido hasta bien entrado el siglo XX, concretamente hasta 1939, año en el que el suizo Muller descubrió las propiedades insecticidas del DDT, lo que constituyó un hecho histórico en la lucha hombre-plagas.

A partir de este momento, comienza una fase de intensa actividad en este campo, que desemboca en la industrialización a gran escala del proceso de producción de plaguicidas, incrementándose a ritmo creciente el número de formulaciones comerciales que aparecen en el mercado, basadas en su enorme mayoría en nuevos compuestos de naturaleza orgánico-sintética.

Durante los siguientes años, las aplicaciones de las nuevas formulaciones fueron masivas, prodigándose su empleo

no solo a nivel agrícola, sino también en el ámbito industrial, doméstico y bélico.

Los efectos inmediatos que se derivaron de estos tratamientos, fueron por completo positivos; solo citaremos que hubo modalidades de cultivos que elevaron sus rendimientos hasta un 182 por cien, que zonas prácticamente inhabitables, por la presencia de enfermedades endémicas transmitidas por insectos, han quedado aptas para la colonización, y que parásitos tan molestos como cucarachas, chinches, pulgas, piojos, etc. han sido eliminados del ámbito doméstico.

Solamente 23 años después del descubrimiento de Muller, Rachel Carson en su "Primavera silenciosa" (1964), dió el primer toque de atención sobre el peligro que representaba para los sistemas ecológicos las aplicaciones masivas y sin control de los nuevos productos, cuyos residuos, al permanecer en muchos casos sin degradarse en el medio, actúan integrándose en la dinámica de las cadenas tróficas, sobre formas de vida que no constituían el objetivo de su acción.

A partir de este momento, se inició una polémica que mantiene el problema en constante actualidad y en la que intervienen organizaciones internacionales, como la OCDE, FAO y OMS. No obstante los grandes avances que sobre el tema han

tenido lugar, continúan siendo escasos los puntos en donde - se ha llegado a conclusiones aceptadas por los representan-- tes de todas las tendencias, en especial en lo que se refie-- re a la repercusión de la contaminación residual sobre los - sistemas ecológicos, aspecto que constituye en el momento ac tual, el objeto central de una fuerte controversia que po--- dría definirse como ecológico-industrial.

1.1.1.- INSECTICIDAS: CLASIFICACION.

Son muy numerosos los tipos de productos plaguicidas -- que hoy en día se conocen, pero son con certeza los insecticidas los que han logrado una mayor difusión y en los que el reemplazamiento de los productos y métodos tradicionales por el empleo de compuestos orgánicos de síntesis se ha llevado a cabo de un modo más drástico. Ello se debe a la enorme capacidad de adaptación y al gran poder de difusión que poseen los insectos, características que les permiten competir con el hombre en la totalidad de las latitudes habitadas del planeta.

Un intento de clasificación sumaria de los distintos insecticidas orgánico-sintéticos atendiendo a un criterio químico, se muestra en la tabla I, en la que, además, figura un ejemplo representativo de cada uno de los grupos que se consideran.

TABLA I .- CLASIFICACION DE LOS INSECTICIDAS.

I Organoclorados:

- | | |
|---|---------|
| a) Derivados del hexaclorociclohexano | Lindano |
| b) Derivados del hexaclorociclopentadieno | Aldrín |
| c) Derivados del 2,2 difeniletano | DDT |

II Organofosforados:

| | |
|---------------------------------------|----------|
| a) Derivados del ácido fosforoso | Falone |
| b) Derivados del ácido fosfórico | Vapona |
| c) Derivados del ácido tiofosfórico | Paration |
| d) Derivados del ácido ditiofosfórico | Malation |
| e) Derivados del ácido pirofosfórico | Schradan |
| f) Derivados de ácidos fosfónicos | Dípterex |

III Carbamatos:

| | |
|---------------------------|-----------|
| a) N-metil carbamatos | Sevín |
| b) N-N dimetil carbamatos | Dimetilan |

1.1.1.A.- FORMAS DE TOXICIDAD DE LOS INSECTICIDAS.

La consideración de la actividad insecticida en un contexto ecológico obliga, en primer lugar, a efectuar una serie de puntualizaciones sobre diversos aspectos, no siempre netamente diferenciables, de su incidencia tóxica.

A este fin, cabe clasificar los efectos tóxicos de los insecticidas en los siguientes grupos:

I Derivados de la acción directa del principio activo.

1) Producidos por una acción inmediata del mismo, determinada por cualquier forma de penetración de una sola dosis. En

este caso se habla de toxicidad aguda.

2) Producidos por una acción diferida del principio activo, determinada por la penetración de dosis subletales prolongadas. En este caso se habla de toxicidad residual, que a su vez se divide en toxicidad subaguda (efectos estudiables durante un plazo de 4 a 16 semanas) y toxicidad crónica (efectos estudiables durante toda la vida del animal de experimentación).

II Derivados de la interacción del principio activo con factores presentes en:

- 1) La formulación aplicada.
- 2) El sustrato sobre el que se aplica.

1.1.1.B.- EFECTOS INDIRECTOS DE LOS INSECTICIDAS.

La incidencia tóxica de los insecticidas, cuyo modo de acción, en ciertos casos, no se conoce todavía con suficiente finura, se debe a su capacidad para interferir en los mecanismos de transmisión de impulsos nerviosos. Los compuestos organofosforados inhiben la acetilcolinesterasa de los sistemas neuromusculares, presentando los carbamatos un análogo modo de acción. La situación no está tan clara en los insecticidas organoclorados, en relación con los cuales se han emitido varias hipótesis, aunque parece clara su vinculación.

ción con el deterioro del transporte iónico a través de neuromembranas. En cualquier caso, sin embargo, puede afirmarse que hechas ciertas salvedades relacionadas con la idoneidad de la vía de penetración o las características cuantitativas de la dosis, la actividad de los compuestos insecticidas, al dañar mecanismos muy generalizados del reino animal, resulta menos específica de lo que su nombre indica.

Existe en la actualidad una abundante bibliografía que describe los efectos de los insecticidas en formas de vida diferentes de los insectos; a continuación se intenta recopilar sucintamente los avances más recientes sobre el tema.

A) Fitoplancton:

Las plantas sumergidas producen la mayor parte del oxígeno de la atmósfera y participan en los ciclos químicos --- esenciales de la biosfera. Hay evidencias de que los insecticidas pueden reducir tales procesos, como lo demuestran el --- que controles sometidos a una ppm de Aldrín, Clordano, DDT, Dieldrín, Heptacloro, Metoxicloro y Toxafeno, reducen el rendimiento en un 70-94 por ciento, y Endrín, Lindano y Mirex, lo hacen en un 28-46 por ciento. (Wurster 1968).

Concentraciones de 0,001 ppm de DDT reducen la fotosíntesis en cultivos de laboratorio y en especies de fitoplanc-

ton costero y oceánico. 0,1 ppm de DDT hacen disminuir el --
rendimiento entre un 50 y un 90 por ciento.

Investigadores suecos han demostrado que el alga Chlorella sufre cambios morfológicos y decrece su actividad foto--
sintética cuando es sometida durante tres días a dosis de --
0,0003 ppm de DDT. (Sodergen 1968).

B) Invertebrados marinos:

Los insecticidas organoclorados se han mostrado como de
letéreos para algunos moluscos en ambientes cuya concentra--
ción era de 0,0001 ppm. Una serie de pruebas sobre los efec--
tos de 52 insecticidas en el desarrollo larvario de almejas
y ostras han sido especialmente reveladores: la superviven--
cia y tasa de crecimiento se han visto significativamnete re--
ducidas y muchos de los compuestos examinados interfieren --
con el desarrollo embrionario, hasta tal punto que solamente
una parte de las larvas que llevan a cabo la metamorfosis, -
son capaces de llegar al estado adulto. Esta serie de experi--
mentos han demostrado que la tolerancia varía entre amplios
límites, según la especie, y que cada etapa del desarrollo -
puede presentar un comportamiento fisiológicamente diferente
según el compuesto empleado. (Davis e Hidu 1969).

Se han investigado asimismo, los efectos de los insecti

cidas sobre los crustáceos, bien sea después de aplicaciones directas o indirectas, habiéndose hallado que camarones expuestos a 0,5 ppm de DDT durante 24 horas ó a 0,0003-0,0004 ppm de Heptacloro, Endrín o Lindano durante 48 horas experimentaban una mortalidad del 50 por ciento. (Harrington y Bidlinmayer 1955).

Un estudio llevado a cabo con larvas de camarón demostró una pérdida del cien por cien después de una exposición a 0,0005 ppm de DDT durante 72 horas.

C) Peces:

Cuidadosas investigaciones han revelado que el DDT inhibe la reproducción de la trucha: aunque los huevos de la misma contengan DDT en proporciones relativamente bajas, las tasas de mortalidad son muy elevadas en los alevines, llegandose a pérdidas del cien por cien cuando el contenido en DDT del huevo es de 5 ppm.

Es patente en el caso de las truchas que el DDT es el producto químico directamente incidente en la reproducción, ya que en truchas adultas, con elevadas dosis de DDE (un metabolito del DDT), no tenía lugar ninguna depresión en la tasa de supervivencia. (Macek 1968).

Por lo que se refiere a los peces marinos, son frecuentes los informes de pérdidas de poblaciones en los cuales se hace referencia a insecticidas. En las marismas de Florida murieron un millón de peces correspondientes a 30 especies después de un tratamiento con Dieldrín para el control de una plaga en terrenos adyacentes; por otra parte, las pérdidas en el estuario del Mississippi fueron de cerca de cinco millones de peces, debido también al empleo de insecticidas. (Butler 1966).

Las intoxicaciones agudas por insecticidas organoclorados afectan fundamentalmente, como ya se mencionó, al sistema nervioso, dando como resultado inestabilidad, pereza, dificultades respiratorias, anormalidades en la natación y finalmente, si la dosis es suficiente, la muerte. Una exposición crónica puede producir una acumulación masiva en grasas, degeneraciones hepáticas y renales, lesiones en las branquias, reducción en la reproducción, disminución de respuesta a estímulos externos, anorexia, inhibición del crecimiento, menor resistencia a las enfermedades, cambio en la composición de la sangre, modificación del metabolismo, inactivación de las colinesterasas, incremento del consumo de oxígeno y otros efectos, ninguno de los cuales es letal individualmente considerado, pero cuya suma es obvio que afecta a la supervivencia de la población. (Johnson 1968).

D) Aves:

Las aves constituyen un grupo biológico particularmente propicio a la observación de los efectos secundarios de los insecticidas, existiendo en la actualidad numerosas evidencias en este sentido.

En 1963, 14 de las 20 especies de aves migratorias muestreadas en E.E.U.U., contenían residuos de DDT del orden de 4 ppm, así como, 60 de los 71 ejemplares de águila calva examinados. (Dustman 1966).

Un síndrome típico del envenenamiento de aves por DDT - consiste en su vuelo dificultoso o revoloteo en torno a un área poco extensa, pudiendo llegar a inhibirse totalmente -- tal actividad, sufriendo convulsiones que desembocan en la muerte, con adopción de posturas típicas con las patas. Tales muertes han sido observadas frecuentemente en localidades en las que se han hecho aplicaciones de DDT.

Los efectos subletales que se manifiestan en aves expuestas crónicamente a la acción de los insecticidas, solo se conocen en parte, si bien se sabe positivamente que tienen lugar cambios en el comportamiento, en las funciones hepáticas, en el desarrollo del aparato reproductor y metabolismo de esteroides, así como un retardo en la ovulación.

(Wurster 1969). Pero quizá el efecto más importante de los insecticidas, concretamente del DDT, sobre las aves, consiste en la ocurrencia de graves disfunciones en el metabolismo del Calcio, determinadas por la presencia de DDE, derivado dicloroetilénico del DDT, que se forma con gran frecuencia en numerosos sistemas biológicos. Ello conduce a la producción de huevos de cáscara anormalmente delgada, que fácilmente se agrietan o rompen en el nido con la consiguiente muerte prenatal. (Ratcliffe 1967) (Hickey y Anderson 1968).

Las poblaciones de determinadas especies de aves, entre ellas el halcón peregrino, el pelícano y algunas águilas, decrecen tan rápidamente, que se espera se extingan en un futuro próximo, pareciendo fuera de toda discusión la responsabilidad de los insecticidas organoclorados en la disminución de otras muchas especies de aves. (Porter y Wiemeyer 1969).

En todas las especies en las que se pudo hacer comparación, el descenso de la tasa de reproducción mostró una clara correlación con la disminución del espesor de la cáscara de los huevos. Las especies más afectadas son siempre las que ocupan niveles tróficos elevados, lo cual concuerda con las predicciones teóricas.

E) Mamíferos:

El daño que los insecticidas organoclorados ocasionan a los mamíferos no ha sido todavía tan estudiado como el causado a peces y aves, aunque la ingestión accidental de dosis elevadas de DDT, Aldrín y Endrín se ha revelado siempre como fatal para el hombre.

Una serie de análisis han demostrado que el DDT y sus derivados están presentes en la grasa de muchas especies de mamíferos, incluyendo aquéllas que viven en áreas en las que no hay aplicación directa de insecticidas.

Pese a que los efectos de los insecticidas a estos niveles no se conocen todavía lo suficiente, se sabe que hembras de venados sometidas a dosis de 25 ppm de Dieldrín ven reducido su tiempo de gestación, así como el peso y supervivencia de las crías.

Por lo que se refiere al hombre, los efectos de la ingestión continuada de alimentos contaminados con residuos de insecticidas, con la consiguiente acumulación en el caso de los persistentes, en los tejidos de reserva, varían desde el grado de lo imperceptible a lo letal. Como promedio, la población americana tiene una concentración de 12 ppm de DDT en su tejido graso. Tal nivel no parece ejercer efecto apre-

ciable sobre su metabolismo. Sin embargo, se desconocen todavía los efectos a largo plazo de este tipo de hechos, sugiriendo algunos datos, una posible actuación carcinógena por parte de ciertos productos.

El efecto de los metabolitos del DDT, como DDE, TDE y DDA se desconoce igualmente, si bien no se descarta la posibilidad de que el DDE, al igual que lo que ocurre en las aves, pueda tener influencia sobre el metabolismo de ciertas hormonas esteroídicas y afecte los procesos de osificación durante la infancia.

1.1.2.- FACTORES QUE AFECTAN A LA CONTAMINACION AMBIENTAL.

1.1.2.A.- DISEMINACION DE LOS INSECTICIDAS.

Por contaminación en el sentido que se va a utilizar en adelante, se entiende el proceso de inclusión en los ciclos naturales de la materia de nuestro planeta de todos aquellos compuestos ajenos al devenir biogeoquímico espontáneo. En el caso que aquí se plantea, se va a analizar este problema desde el punto de vista de los plaguicidas, muy especialmente - de los insecticidas organoclorados.

Las fuentes primarias de la contaminación deben buscarse ya en los procesos de fabricación, durante los cuales se da un primer paso, si las aguas o el aire necesarios en toda industria vuelven al exterior sin las suficientes medidas de control de pureza. La fase de envasado y transporte implica, asimismo, una serie de riesgos cuando no se adoptan las debidas precauciones. Finalmente, y antes de que el producto circule exclusivamente en virtud de la dinámica natural del medio ambiente, el tratamiento plaguicida consiste, en esencia, en un importante proceso de diseminación de aquél. En efecto, la metodología de la aplicación es tal, que puede afirmarse que en ningún caso el insecticida llega al insecto por una -

vía inmediata.

Las etapas subsiguientes vienen dadas por el hecho de que el producto esparcido queda a merced de la acción de toda una compleja serie de mecanismos, físicos, químicos y biológicos, que funcionando como efectivas vías de transporte, difunden el plaguicida sobre áreas cada vez más extensas.

La magnitud de tal proceso de diseminación depende en primer lugar de las particularidades topográficas, climáticas y biosféricas del área tratada y en segundo lugar, de la estabilidad química del compuesto utilizado.

Los plaguicidas, al ser transportados por las corrientes de agua y por los organismos vivos, pueden ser diseminados a zonas muy distantes. Algunos residuos pueden permanecer en lugares poco accesibles durante largos períodos y, aunque se encuentren en pequeña concentración, debido a su toxicidad y persistencia, están afectando a los sistemas biológicos. El hecho de que estos productos tengan como finalidad la muerte de los insectos y debido a que actúan poco específicamente, los hace evidentemente peligrosos para todos los seres vivos, incluido el hombre.

La cadena de contaminación del medio por insecticidas -

es tan extensa y variada, que puede llegar a límites insospechados: un suelo tratado con un insecticida persistente -- como puede ser uno organoclorado, al ser irrigado por el --- agua de lluvia o de riego, puede permitir su emigración, con peligro de alcanzar las fuentes de agua potable o las corrientes fluviales. Al contaminarse de este modo las plantas acuáticas, muchas de las cuales son fuente alimenticia de la fauna piscícola, la contaminación puede extenderse a lugares muy alejados del foco inicial.

La variada microfauna edáfica (insectos, ácaros, nematodos), en continuo movimiento, lleva consigo una fracción del plaguicida, que extiende a otras áreas no contaminadas. Las aves, que se alimentan de estos pequeños seres, transportan los residuos en sus movimientos migratorios a regiones que -- pueden estar alejadas del área inicialmente contaminada. Solamente a través de estas cadenas alimenticias pueden repartirse extraordinariamente los insecticidas, alcanzando áreas de muy difícil acceso directo. La muerte y descomposición de -- las plantas y animales contaminados devuelve al suelo, y pone a disposición de los microconsumidores, el contenido tóxico vehiculado en sus organismos. (Baluja 1967).

En la figura 1 se recogen esquemáticamente las principales vías de diseminación de los plaguicidas.

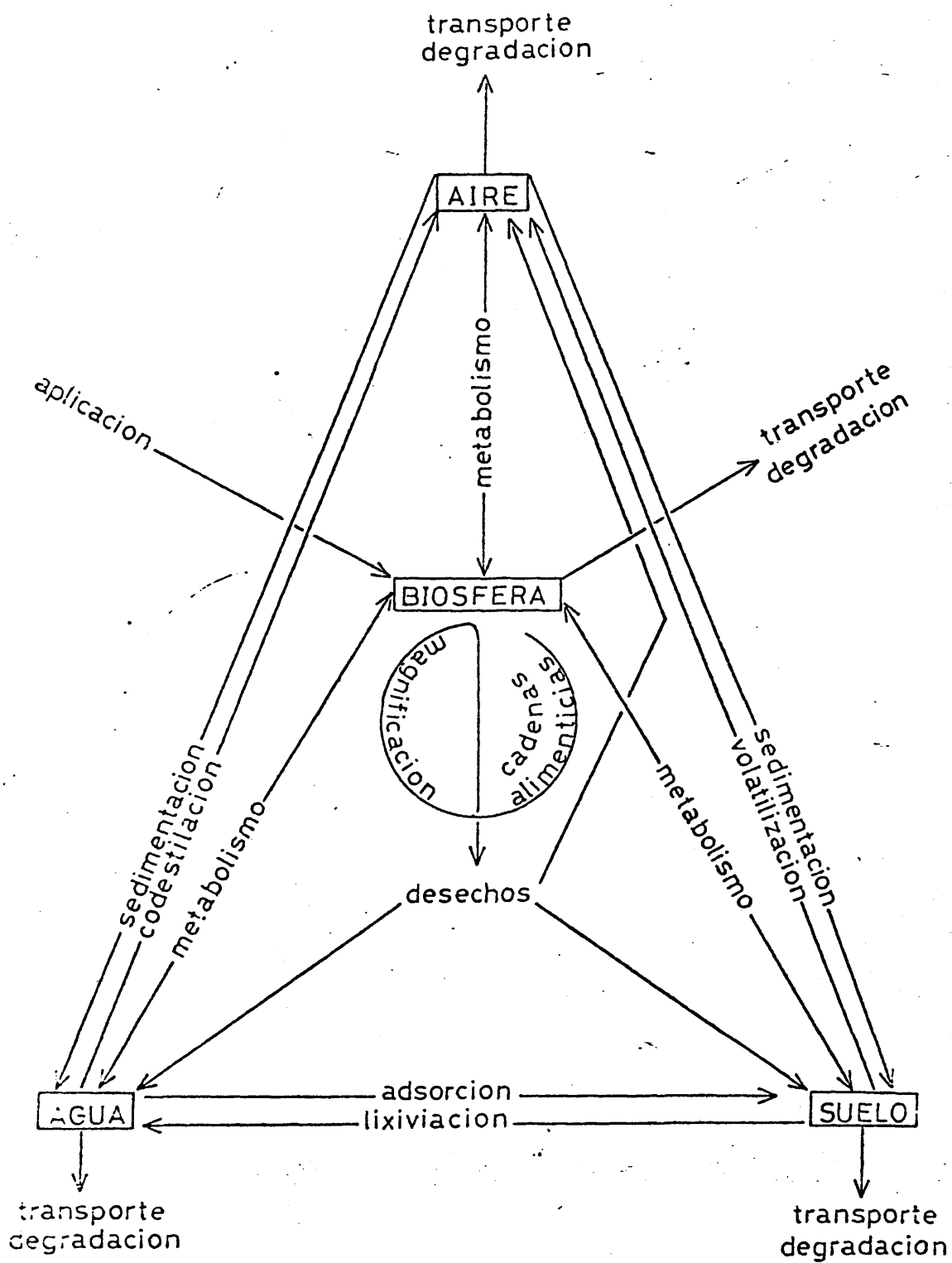


Figura 1.- Movimiento de los plaguicidas en el medio (Murado 1972).

1.1.2.B.- PERSISTENCIA DE LOS INSECTICIDAS.

Los insecticidas, cuyo empleo se ha difundido a gran escala durante las dos últimas décadas, han sido aplicados en la lucha contra un gran número de especies más o menos dañinas, bien directamente sobre suelos, bien sobre cultivos en distintas fases de su desarrollo. La mayor parte de estos compuestos permanecen en el suelo durante varios años, no siendo muy sensibles a la lixiviación ni a los mecanismos de gradativos. La temperatura, humedad, tipo de prácticas agrícolas, naturaleza del suelo, volatilidad del compuesto y eventualmente otros factores, afectan en distinta medida su persistencia.

Dicha persistencia puede considerarse, según el punto de vista, beneficiosa o perjudicial: la permanencia de residuos durante muchos años después de una aplicación reduce la necesidad de una nueva; sin embargo, al mismo tiempo eleva la probabilidad de que su incidencia sobre la flora y fauna naturales del lugar determine efectos laterales irreversibles.

Los plaguicidas pueden ser agrupados en no persistentes, moderadamente persistentes, persistentes y permanentes. De acuerdo con ésto, los no persistentes se caracterizan por te

ner una duración de una a 12 semanas; los moderadamente persistentes, de uno a 18 meses; los persistentes, de dos a cinco años; y los permanentes se mantienen virtualmente sin ser degradados.

Los más importantes plaguicidas no persistentes son los insecticidas organofosforados, los cuales se encuentran en la actualidad formando parte de numerosas formulaciones. --- Otros plaguicidas no persistentes son los carbamatos, de entre los que destacan el Sevín y el Dimetilán usados en los tratamientos de algodón y frutales.

Muchos plaguicidas pueden incluirse en el grupo de los moderadamente persistentes; corresponden en su mayoría a --- herbicidas, de entre los que destacan los clorofenoxialcanolicos.

El grupo de los plaguicidas persistentes está representado principalmente por insecticidas organoclorados: el DDT fue durante más de tres décadas el más usado en el mundo, -- aunque su demanda está empezando a disminuir, al tiempo que se registra un incremento en la de los ciclodiénicos (Aldrín, Dieldrín, Endrín, Clordano, Heptacloro, etc.).

El grupo de los plaguicidas permanentes está constituí-

do fundamentalmente por estructuras organometálicas de toxicidad elevada y amplio espectro biocida, en las que intervienen elementos como Estaño, Mercurio, Plomo, etc. cuya permanencia es función directa de su hidrofobia.

En la tabla II se recogen una serie de datos referentes a este aspecto y un somero examen de ella permite considerar dentro de los insecticidas dos categorías de compuestos que se encuentran en íntima relación con las que se establecen - cuando se sigue un criterio químico: compuestos que desaparecen en tiempos del orden de días (Organofosforados y Carbamatos), y compuestos cuya vida es de años (Organoclorados).

TABLA II.-Permanencia de algunos insecticidas(Varios autores)

| Insecticidas | Dosis aplicadas (kg/Ha) | Tiempo necesario para la desaparición del 95 % del principio act. |
|---------------|----------------------------|---|
| Malation | 5,5 | 5-8 días |
| Metilparation | 5,5 | 15-20 días |
| Gution | 5,5 | 25-35 días |
| Timet | 5,5 | 50-60 días |
| Paration | 5,5 | 75-85 días |
| Sevín | 5,5 | 50-60 días |
| Aldrín | 1,13-3,36 | 1-6 años |
| Telodrín | 0,28-1,13 | 2-7 años |
| Heptacloro | 1,13-3,36 | 3-5 años |
| Lindano | 1,13-2,77 | 3-10 años |
| Dieldrín | 1,13-3,36 | 5-25 años |
| DDT | 1,13-2,77 | 4-30 años |

Puede deducirse de estos datos, que son exclusivamente los insecticidas organoclorados los que son susceptibles de plantear problemas de contaminación residual, capaces de incidir sobre el equilibrio de las poblaciones naturales.

Los mecanismos que contribuyen a la descomposición o -- desactivación de los insecticidas y por tanto a una disminución de su persistencia, los podemos clasificar en físicos, químicos y biológicos.

Entre los factores de orden físico, destacan la temperatura y la radiación solar. Por lo que respecta a la primera, sus efectos apenas son significativos, ya que las descomposiciones térmicas en determinados insecticidas organoclorados tienen lugar a temperaturas y condiciones que nunca se alcanzan en la Naturaleza. En lo que atañe a la radiación solar, su papel parece ser más relevante, ya que se sabe que algunos compuestos ciclodiénicos experimentan transformaciones -- cuando están expuestos a la luz ultravioleta.

Entre las acciones de tipo químico, destacan las oxidaciones, desclorhidraciones, hidrólisis e isomerizaciones, -- que en general necesitan condiciones enérgicas que tampoco -- es fácil que se den en los ambientes naturales.

Son los mecanismos de tipo biológico los que más contribuyen a las transformaciones que experimentan los insecticidas en el medio ambiente, dando lugar a productos con una --, más amplia gama de variaciones químicas y en ocasiones a moléculas realmente degradadas.

Existe una amplia bibliografía (Fleming y Maines 1953), (Ginsberg y Reed 1954), (Macphee 1960), (Banharn 1961), (Gallaher y Evans 1961), (Wodwell 1961), (Taschenberg 1961), --- (Fleming 1962), (Whealtery 1962), etc., sobre la permanencia de los plaguicidas en el medio ambiente. A continuación revisaremos sucintamente algunas de las investigaciones llevadas a cabo en años anteriores acerca de la persistencia de los insecticidas organoclorados.

Hetrick (1957), añadió diferentes insecticidas a un suelo arenoso pretendiendo controlar una población subterránea de termitas; después de diez años el Hexaclorobenceno aún -- mostraba actividad; Aldrín, Dieldrín y Heptacloro mantuvieron su toxicidad durante siete años, mientras que DDT, TDE, Metoxicloro y Toxafeno mostraban toxicidad después de diez años solamente cuando las concentraciones iniciales añadidas eran muy altas.

En la primavera de 1955, Randolph (1960), añadió al sue

lo DDT, Toxafeno, Dieldrín y Hexaclorobenceno en dosis equivalentes a las aplicadas a los campos de algodón. Exámenes del suelo indicaron que el 59,3, 53,2, 51,2, y 40,7 por cien del DDT añadido, el 60,1, 58,5, 51,6 y 34,1 por cien del Toxafeno añadido, el 69,1, 48,9, 17,1 y 62,0 por cien del Dieldrín añadido y el 87,2, 75,9, 84,5 y 85,7 por cien del Hexaclorobenceno añadido, desaparecía en 1955, 1956, 1957 y 1958, respectivamente.

Roberts (1962) estudió la persistencia del DDT y Hexaclorobenceno en arenas de Georgia y observó que el 36 por cien del DDT añadido estaba presente al cabo de tres años, mientras que sólo el cinco por cien del Hexaclorobenceno persistía al cabo de los mismos tres años.

Lichtenstein (1966) calculó la persistencia de DDT, Aldrín y Lindano en suelo de Kansas, Ohio y Wisconsin. Los resultados mostraron, respecto al DDT, que entre el 23 y el 62 por cien de la dosis aplicada en Wisconsin, el 28 por cien de la aplicada en Kansas y el 33 por cien de la de Ohio era recuperada al cabo de 4,5 años.

El Lindano era recogido después de los 4,5 años en una cantidad que variaba entre el 0 y el 36 por cien de la dosis aplicada en Ohio y Wisconsin y entre el 0 y el 18 por cien en Kansas.

El Aldrín se reveló como el menos persistente de los tres insecticidas. En Kansas sólo del seis al 30 por cien de la dosis aplicada permanecía al cabo de seis meses y había desaparecido por completo al cabo de un año, pero los autores hicieron notar que en el suelo el Aldrín era convertido en Dieldrín, epóxido de análoga toxicidad y con el inconveniente adicional de su más elevada persistencia.

Young y Rawlins (1958), investigaron la persistencia del Heptacloro en suelos arenosos y demostraron que el 26 por cien de la cantidad añadida permanecía después de 21 meses.

Posteriores estudios de Polivka y Lichtenstein (1959) indican que:

- a) El 15 por cien del Clordano aplicado era recuperado 12 años después del tratamiento.
- b) El 11 por cien del Hexaclorobenceno añadido persistía al cabo de 11 años.
- c) No se encontraba Heptacloro después de transcurridos nueve años de la aplicación, pero sí, Heptacloro epóxido.
- d) La mayor parte del Aldrín desaparecía a los cuatro años, si bien se había transformado en Dieldrín, que se recogía en una cantidad que representaba del ocho al diez por cien de la dosis aplicada.

Las condiciones que influyen en la persistencia de los insecticidas organoclorados en el suelo fueron investigadas por Lichtenstein y Schulz (1959) y encontraron que el tipo de suelo (la pérdida de DDT, Aldrín y Lindano era mayor en suelos arcillosos que en suelos ricos en materia orgánica) - la cantidad de producto añadido (mayores residuos están asociados con la adición de cantidades mayores de insecticida) - la temperatura (bajas temperaturas daban lugar a una menor pérdida de insecticida), luminosidad, aireación del suelo, - cantidad y espectro de vegetación, etc., influían en la persistencia de los insecticidas organoclorados en el suelo.

1.2.- LA PROBLEMÁTICA DE LOS INSECTICIDAS EN UN CONTEXTO ECOLÓGICO.

1.2.1.- LAS CADENAS ALIMENTICIAS.

La dieta de los animales de cualquier comunidad abarca una extensa gama de organismos. Si se realiza un estudio minucioso de la alimentación de una comunidad se constata que, por lo general, las relaciones entre las distintas especies y sus alimentos son muy complejas, formando lo que, pese a conocerse con el nombre de cadena alimenticia constituye --- realmente una red.

En las comunidades naturales complejas, los organismos que obtienen alimento de las plantas por el mismo número de fases se dice que pertenecen al mismo nivel trófico. Los autótrofos constituyen el nivel productor; los comedores de plantas, el segundo nivel (nivel consumidor primario); los carnívoros que se alimentan de los herbívoros, el tercer nivel (nivel consumidor secundario) y en ocasiones, existe aún un cuarto nivel (consumidores terciarios), representado por depredadores de carnívoros. Debe resaltarse que esta clasificación trófica es de función y no de especie desde un punto de vista taxonómico. La población de una especie puede ocupar un nivel trófico, o más de uno, de acuerdo con la fuente

de energía realmente asimilada. (Odum 1971).

El estudio de las cadenas alimenticias es muy laborioso, pero resulta extraordinariamente interesante. Cuando se compara una serie de cadenas tróficas, se ve que presentan una serie de características comunes que pueden resumirse como sigue:

A) Las plantas, como base de todas las cadenas alimenticias, lo son asimismo, de la vida animal; Ello se debe al -- hecho de que son los únicos seres vivos que, mediante la fotosíntesis, son capaces de transformar el carbono inorgánico en carbono orgánico.

B) Las cadenas alimenticias son mucho más complicadas -- de lo que podría deducirse en una primera observación: casi todos los consumidores utilizan una gran variedad de alimentos, que son, hasta cierto punto, interdependientes, por lo que de cada cadena parten cadenas laterales, que a su vez se unen entre sí y se subdividen formando una complicada red.

C) En cualquier cadena es raro encontrar más de cinco -- eslabones, siendo tres el número más frecuente. A medida que remontamos una cadena alimenticia, el tamaño de los sucesivos depredadores aumenta, hasta llegar a un límite en que el

animal ya no tiene depredadores. La magnitud de cada eslabón, por lo que respecta al aumento de tamaño determina el número de eslabones posibles.

D) En las cadenas alimenticias puede observarse un progresivo aumento en número y una disminución en tamaño de los animales que los forman. En cada eslabón de una cadena alimenticia el número de depredadores disminuye a medida que los animales se hacen más grandes. Ello se debe a las diferentes velocidades de reproducción y a los efectos variables de la selección natural. La mortalidad entre los animales pequeños es siempre mayor que en los grandes, por lo cual su velocidad de reproducción ha de ser más alta, si ha de garantizar la supervivencia. Toda comunidad animal presenta siempre una progresión de este tipo, cuya representación recibe el nombre de pirámide de los números. (Dowdeswell 1966).

1.2.2.- INCIDENCIA DE LOS INSECTICIDAS EN LA DINAMICA - DE LOS ECOSISTEMAS.

Se entiende por factor limitante cualquier tipo de incidencia que tienda a frenar el crecimiento potencial de un -- ecosistema.

Uno de los factores limitantes de interés especial para el hombre es el encuadrado bajo el nombre de contaminación, término general empleado para indicar sustancias introducidas en el medio ambiente, que son potencialmente dañinas o -- que interfieren con el hombre en el uso de su medio ambiente. Considerados bajo este enfoque, es posible establecer una -- distinción fundamental entre dos tipos básicos de contaminantes: 1) Los que entrañan un aumento en el volumen o proporción de la introducción de materiales ya presentes en los -- ecosistemas naturales. 2) Los que implican venenos y sustancias químicas que normalmente no están presentes en la Naturaleza (productos xenobióticos). En el primer caso hay organismos y comunidades adaptadas que pueden usar y desdoblar -- el material. De este modo, el desecho doméstico que principalmente contiene materia orgánica y minerales comunes, no -- es un problema real, mientras los ecosistemas no se sobrecarguen, En el segundo caso, sin embargo, con venenos tales como los insecticidas, muchos productos químicos industriales,

o componentes de los humos, puede no haber organismos capaces de usarlos y desdoblarlos hasta formas no peligrosas, pudiendo alcanzar entonces concentraciones excesivas en el aire, corrientes de agua, lagos y suelos.

El contraste entre los efectos de las dos clases básicas de contaminación sobre la energía de los sistemas, se muestran en el modelo gráfico de la figura 2. (Odum 1972).

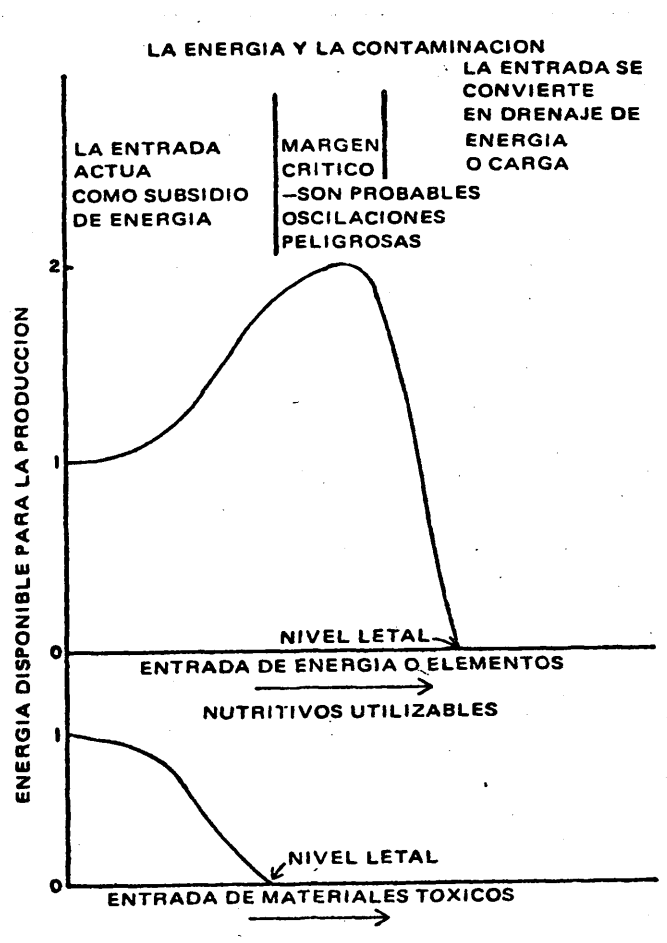


Figura 2.— Modelo esquemático de los efectos de los dos tipos de contaminación: orgánica degradable (gráfica superior), y tóxica no degradable (gráfica inferior).

Los contaminantes degradables que pueden proporcionar - energía (materia orgánica) o elementos nutritivos (fosfatos, carbonatos), aumentarán la productividad del ecosistema, proporcionando un subsidio cuando la intensidad de entrada es moderada. A altas velocidades de entrada, se alcanza un margen crítico que se caracteriza a menudo por fuertes oscilaciones. Una entrada complementaria, por encima de dicho nivel, se convierte en presión y el sistema resulta envenenado. La rapidez con que una situación no controlada puede cambiar de buena a mala, contribuye a la dificultad de apreciar la contaminación y actuar sobre ella.

Como puede verse en la parte inferior de la gráfica, -- los materiales tóxicos presionan desde el principio, reduciendo siempre, y de forma progresiva, la productividad a medida que la cantidad aumenta, aunque aquí también puede ocurrir que a niveles bajos o crónicos el efecto resulte difícil de descubrir.

Ciñéndonos al caso de los insecticidas organoclorados, es de resaltar que, en virtud del ciclaje biogeoquímico, el DDT que se emplea para eliminar los mosquitos tiene un efecto regulador potencial y real sobre otros elementos biológicos del sistema. No nos debe extrañar, por lo tanto, que tales productos naturales se injerten en la dinámica de los --

ecosistemas de una forma natural.

Por otro lado, hay insecticidas que son resistentes a una descomposición biológica. Tal es el caso del DDT y del Dieldrín, entre otros, que son fijados por ciertos tipos de suelos, especialmente los ricos en arcilla, quedando, en cierto modo, bloqueados.

Ahora bien, una gran proporción de los insecticidas no quedan fijados permanentemente en el suelo, sino que se acumulan en la superficie de los vegetales, de donde pasan directamente a la cadena trófica. Es más, debido a las diferentes capacidades metabólicas y de retención de los distintos organismos, la acumulación de estos residuos es mayor a medida que aumenta el nivel trófico. Por ejemplo, al estudiar la concentración de DDT, en los organismos presentes en la costa meridional de Long Island, se comprobó que ciertos carnívoros lo habían acumulado hasta unos niveles mil veces superiores a los de los organismos que se encontraban en la base de la cadena trófica. (Kormondy 1973).

El examen del mecanismo de esta aparente contradicción ilustra mucho acerca de los peligros de los plaguicidas. En efecto, las funestas repercusiones ambientales de los hidrocarburos organoclorados tienen una base bioquímica y es que

el plaguicida no es excretado, o lo es en muy escasas proporciones, por los animales. En consecuencia, el DDT y los plaguicidas similares son, por regla general, más eficaces contra los depredadores que contra las plagas que se trata de combatir. Para comprender la razón del por qué, supongamos que un campo es rociado con DDT y que los insectos que constituyen la plaga se alimentan de las hojas envenenadas; puesto que el exceso de DDT no es excretado por los insectos, la concentración de esta sustancia en sus organismos se hace mayor que en las hojas de las plantas. Además, puesto que la muerte podría ser diferida por espacio de días o semanas, muchos insectos envenenados, pero todavía vivos, serán devorados por otros insectos que son sus enemigos naturales. Así pues, los depredadores ingieren una dieta con una concentración de DDT mayor que la de los herbívoros, (es decir, la plaga original) y a su vez, cuando las aves capturan a los insectos carnívoros, su alimento contendrá una concentración de DDT superior a la implicada en el anterior eslabón.

De esta forma, el DDT se va concentrando a medida que se eleva en la cadena de los alimentos, el eslabón que se considere.

Otro problema que se plantea con el uso de los plaguicidas es que tienden a hacerse menos eficaces después de al-

gunos años de uso. Este deterioro gradual de la acción de -- los plaguicidas requiere el empleo de cantidades cada vez mayores para conseguir el mismo efecto, fenómeno que encuentra su explicación en la amplia versatilidad de la adaptación genética de los insectos.

En regiones donde el rociado con DDT es importante, se han desarrollado especies de insectos inmunes al plaguicida. Esta inmunidad genética a los hidrocarburos organoclorados -- es en sí un grave problema. En efecto, en 1945 el número de especies resistentes al DDT era de 12, pero en 1970 este número había aumentado a 137, de las cuales 65 eran especies -- destructoras de cultivos, en tanto que otras muchas eran portadoras de enfermedades; es importante recordar que los progenitores inmunes suelen transmitir su inmunidad a las generaciones subsiguientes, con lo que convierten en inofensivo al antiguo plaguicida.

El problema de la resistencia puede adquirir complica-- ciones adicionales si la plaga adquiere resistencia y varios depredadores, no. Si ello ocurre, las plagas poseen una nueva ventaja biológica y pueden prosperar en forma mucho más -- rápida que anteriormente. Este hecho se ve favorecido por -- tres factores:

1) Los insectos causantes de las plagas suelen ser de pequeño tamaño y se reproducen con mayor frecuencia que sus depredadores. Además, los organismos mayores necesitan más tiempo para desarrollarse que los pequeños. Más reproducción significa mayor probabilidad de mutación, por lo que las mutaciones susceptibles de conferir inmunidad contra los plaguicidas serán también más frecuentes. De este modo, las especies que constituyen plaga desarrollan inmunidad más rápidamente que sus depredadores.

2) Los depredadores ingieren una dieta más rica en plaguicida que la de las plagas originales. Por consiguiente, suponiendo una resistencia equivalente, el número de depredadores que sucumbirá será mayor.

3) En un ecosistema hay siempre depredadores en número menor al de herbívoros (incluidos los que constituyen plaga). Ahora bien, para cualquier especie que tiene una población pequeña existe un mayor riesgo de extinción, porque es más fácil que sea eliminado un grupo que sólo contenga unos pocos individuos, que aquel que contiene muchos. Por tanto, es más probable que sobrevivan las especies herbívoras, (las plagas, que son más numerosas) que las especies depredadoras. (Turk, Turk y Wittes 1973).

2.- LOS BIFENILOS POLICLORADOS
Y LA CONTAMINACION DEL MEDIO

2.1.- INTRODUCCION AL ESTUDIO DE LOS BIFENILOS POLICLORADOS.

Desde la generalización del empleo industrial de los -- PCBs, hacia 1930, transcurrieron más de 30 años hasta el momento que comenzó a reconocerse su importancia como contaminantes ambientales. Es, en efecto, en 1966 cuando S. Jensen identificó por vez primera como PCBs a los compuestos responsables de determinadas interferencias que aparecían sistemáticamente en el análisis residual de insecticidas organoclorados por CGL. En la actualidad sus niveles residuales en el medio alcanzan, por lo general, valores análogos e incluso -- superiores a los de los insecticidas clorados más usuales.

Los PCBs se fabrican y comercializan como mezclas de bifenilos policlorados de diverso tanto por ciento de cloración en diversos países: así en E.E.U.U. por la firma Monsanto (bajo el nombre de Aroclor), en Francia por Prodelles (Phenoclor), en Alemania por Bayer (Clophen) y en Japon por Kaneguchi (Kaneclor). Puesto que la mayor parte de los trabajos de investigación sobre estos compuestos, se han centrado sobre Aroclor, es oportuno utilizar el código de Monsanto para designar sus distintos componentes: así el primer y segundo número indican el tipo de molécula, 12 bifenilos policlorados, 54 terfenilos policlorados y 25-44 mezclas de bifenilos

policlorados y terfenilos policlorados. Las dos últimas cifras dan el tanto por ciento en peso de cloro. Así, Aroclor 1254 es un bifenilo policlorado que contiene un 54 % de cloro.

La mayor dificultad para evaluar los efectos de los --- PCBs deriva del hecho de que los utilizados comercialmente son mezclas de varios compuestos; así Koeman et al. (1969 a) demostraron la presencia de 11 análogos en el Aroclor 1260 y Bagley et al. (1970) encontraron 18 compuestos distintos en el Aroclor 1254, ambos usando métodos espectroscópicos, mientras que Hutzinger (1971), mediante cromatografía de gases, constató la existencia de más de 50 compuestos en el mismo Aroclor 1254.

Los PCBs son químicamente inertes, insolubles en agua y solubles en disolventes orgánicos, resisten los álcalis y -- ácidos, presentan una baja volatilidad y pueden ser destilados sin descomposición. Esta gran estabilidad permite su utilización en tres ramas principales de la industria:

- A) En electrónica como lubricante incombustible, material aislante y refrigerante.
- B) En la industria de pinturas como sustancias aditivas.
- C) En la industria del plástico y caucho como reblandecedores.

Además de las tres áreas mencionadas, existen asimismo un gran número de procesos de muy diversa índole, en donde - estos compuestos representan un papel significativo: actuando como agentes sinérgicos en las formulaciones de DDT y HCH, interviniendo en la tecnología del anodizado de superficies de aluminio, como inhibidores de la corrosión de metales, como aislantes de líquidos, como impermeabilizantes, en sistemas de alto vacío, etc.

2.2.- INGRESO Y DISEMINACION DE LOS BIFENILOS POLICLORADOS EN EL MEDIO.

El conocimiento de los procesos de ingreso y transporte de los PCBs en el medio ambiente dista aún de ser completo. Hay evidencias que sugieren que su movimiento en los ecosistemas es semejante al del DDT: presentan en primer lugar --- propiedades similares como son su análogo peso molecular, su baja solubilidad en agua y su alta estabilidad; en segundo - lugar, sus ritmos de ingreso se asemejan a los del DDT (así la relación PCBs/ DDT total es de 0,2 a 5 en la mayoría de los casos); en tercer lugar, ambos grupos de compuestos experimentan el fenómeno de la magnificación biológica, como han demostrado Jensen (1969) y Holden (1970) a través de estudios de campo y Keil (1971), en trabajos de laboratorio. Sus canales de ingreso difieren, en cambio, de los del DDT, debi

do fundamentalmente al elevado número de compuestos que pueden contener y a la gran cantidad de aplicaciones que se les ha encontrado, fenómeno que se simplifica en el caso del DDT, compuesto unitario, utilizado solamente por sus propiedades insecticidas. Esquemáticamente, puede hablarse de cuatro --- vias de penetración de los PCBs en los ecosistemas:

A) Por su estabilidad y versatilidad, y como consecuencia de su empleo masivo por la industria, no es aventurado --- pensar que puedan llegar directamente a lagos, rios y mares.

B) Existe, por otra parte, la posibilidad de que a esta contaminación se sume la de la atmósfera, producida durante la combustión de materiales de desecho en cuya composición --- entran los PCBs.

C) Aunque no es probable, puede darse algún tipo de --- reacción de Ullman, con condensación de haluros aromáticos --- catalizada por agentes metálicos como el cobre, y con la con siguiente formación de biarilos.

D) Por último y con la idea de que la presencia de PCBs incrementa el tiempo de permanencia de insecticidas en el me dio, existen compañías que los utilizan en formulaciones insecticidas, como agente sinérgico del DDT y para prolongar --- su poder biocida.

En lo que hace referencia a su diseminación, podemos --- considerar que dicho proceso es enteramente análogo al que ---

experimentan los insecticidas organoclorados y no es aventurado asumir que las rutas utilizadas son las esquematizadas en la figura 1.

2.3.- PRESENCIA DE LOS BIFENILOS POLICLORADOS EN EL MEDIO.

La información disponible por el momento en torno al tema se refiere fundamentalmente a las áreas más industrializadas de Europa, E.E.U.U. y Japón.

Dentro de Europa los trabajos más detallados se llevaron a cabo en Suecia, país donde primeramente se constató la existencia de este tipo de contaminación. Los estudios de -- Jensen et al. (1969) pusieron de manifiesto la elevada incidencia de los PCBs sobre peces y aves del mar Báltico, registrando valores claramente ascendentes a medida que se ascendía en las pirámides tróficas.

Holden (1970) recopiló los datos facilitados por 17 laboratorios que, en 11 países, desarrollaron un estudio colaborativo en torno a la contaminación no intencionada por productos organoclorados. Las especies estudiadas fueron *Sturnus vulgaris* (estornino pinto), *Esox lucius* (lucio), *Mytilus edulis* (mejillón) y *Squalus acanthias* (mielga), muestreadas en áreas que se estimaban no contaminadas, por no soportar -

tratamientos plaguicidas directos. Por lo que se refiere a los niveles de PCBs, los resultados obtenidos sobre el estor_nino acusaron un máximo en Suecia (0,02 a 0,36 ppm) y Noruega (0,04 a 0,19 ppm), siendo muy próxima a la unidad la relación PCBs/DDT total.

Para los mejillones los valores más altos fueron los hallados en Holanda, con cifras de 0,26 a 0,47 ppm, que representaban alrededor de 20 veces el contenido en DDE. Los países escandinavos dieron valores más moderados (0,03 a 0,06 ppm) y en Gran Bretaña, España y E.E.U.U. solo se detectaron trazas.

Análogos resultados correspondieron al lucio, aunque con valores más bajos : 0,046 ppm en Holanda, 0,002 a 0,004 ppm en países escandinavos y cantidades traza en España y E.E.U.U.

En mielgas, finalmente, las mayores concentraciones volvieron a corresponder a Suecia, con 0,35 ppm, no encontrándose más que en el orden de trazas las cifras facilitadas por Noruega (?), Gran Bretaña y España.

Karlog et al (1971), estudiando el hígado de 55 especies de aves depredadoras de Dinamarca, hallaron que en 11 -

de ellas se sobrepasaba la concentración de 1 ppm (3 de 1 a 10 ppm, 3 de 11 a 20 ppm y 5 más de 20 ppm), correspondiendo el valor máximo a un ejemplar de cárabo común con 272 ppm.

Holden (1970) examinó los niveles residuales de PCBs en la Bahía de Clyde en Escocia y no detectó su presencia -- (siendo de 1 parte en 10^{11} el límite de detección) en muestras de agua. Las concentraciones en zooplancton eran menores de 0,03 ppm y en peces alrededor de 2,6 ppm.

Presst y Jefferies (1969) encontraron elevados contenidos de PCBs (2,8 a 40 ppm) en hígados de somormujo lavanco -- (*Podiceps cristatus*), oscilando entre 1,3 y 4 la relación -- PCBs/DDT. Presst (1970) examinó los niveles hepáticos de 196 ejemplares de 33 especies de aves de Gran Bretaña y 363 huevos de 28 de ellas. Los huevos de charrán patinegro (*Sterna sandvicensis*) del este de Inglaterra contenían entre 3 y 6 ppm de PCBs, con una relación PCBs/DDE comprendida entre 6 y 15, mientras que los valores correspondientes a la costa oeste eran de 5 a 8 ppm de PCBs y relación PCBs/DDE de 4 a 11.-- En aves terrestres los niveles hepáticos eran de 0 a 1 ppm -- en aquellas que se alimentan de insectos, de 0 a 15 en los comedores de mamíferos, aves y carroña, de 0 a 50 en predadores solo de mamíferos y de 0 a 70 en aquellas que se alimentan únicamente de aves. Los valores más altos correspondie--

ron al hígado de garza (*Ardea cinerea*), alcanzando las 900 ppm.

Después de la mortandad de aves marinas acaecida en el mar de Irlanda en 1969 se estudió el contenido de sus tejidos en compuestos clorados y metales pesados (Hollgate 1971). El hallazgo más relevante fue el de los niveles de 46 ppm de PCBs en hígados de ejemplares encontrados muertos, mientras que los muestreados fuera de la zona contaminada no sobrepasaban las 0,4 ppm.

De los estudios realizados en Norteamérica sobre niveles de PCBs en peces, el de Henderson (1971) estudia con gran detalle numerosas muestras recogidas durante el otoño de 1969 en 50 puntos diferentes de E.E.U.U. En la mayoría de los lugares los valores promedio oscilaban alrededor de 1 ppm, excepción hecha de 6 localizaciones del Noreste y en toda la zona de los Grandes Lagos, donde se llegaron a alcanzar 9,5 ppm. Los niveles de PCBs excedían a los totales para el DDT (suma del DDT y sus metabolitos) en 2 de cada 3 puntos de los muestreados, lo que sugiere que aquellos compuestos constituyen en este momento el material de desecho humano predominante en las cadenas tróficas de agua dulce norteamericanas.

Zitko (1971), examinando los niveles de PCBs presentes en peces de agua dulce y salada, en New Brunswick y Nueva Escocia, encontró que todos ellos estaban comprendidos entre 0,33 y 0,71 ppm. Las concentraciones detectadas en peces de la Bahía de Fundy eran de 0,35 a 0,54 ppm de PCBs con una relación DDT total/PCBs menor que la unidad. En el mejillón se detectaron 0,14 ppm lo que representa un nivel 4-5 veces más elevado que los encontrados en el mar Báltico.

El grupo de Risebrough de Berkeley estudió los niveles en aves y peces de la costa de California, encontrando en las primeras de 0,1 a 6,5 ppm de PCBs con una relación DDT total/PCBs comprendida entre 5 y 15. En los segundos, y aunque en algunos casos se sobrepasaban las 1,2 ppm, la mayor parte de los valores eran inferiores a 0,1 ppm, mientras que la relación DDT total/PCBs era igual o ligeramente superior a la unidad.

Anderson et al. (1969) estimaron que los residuos de PCBs en huevos de cormorán de doble cresta (*Phalacrocorax auritus*) eran del orden de 5 a 9 ppm, y de 0,6 a 1,1 ppm en el pelícano blanco (*Pelecanus erythrorhynchos*). En ambos casos la relación DDT total/PCBs era próxima a la unidad.

Vermeer y Reynolds (1970) comunicaron que los valores -

medios hallados en el tejido adiposo de diez gaviotas (*Larus californicus*) eran de 18,9 ppm mientras que en huevos, hígado y cerebro de las mismas aves, las concentraciones eran de 0,87, 0,79 y 0,29 ppm respectivamente.

Risebrough (1970) encontró que las concentraciones de PCBs en el tejido adiposo de diez halcones comunes (*Falco peregrinus*) capturados en su migración a través de Wisconsin, eran tres veces superiores a las del DDT total. Los valores promedio eran de 18,8 ppm para el DDT total y 52,2 para los PCBs. El esmerejón (*Falco columbarius*) presentaba unas cantidades de DDE de 302 ppm y 196 ppm de PCBs. En Florida, en el pelícano pardo (*Pelecanus occidentalis*) se hallaron valores correspondientes a los PCBs que representaban alrededor del triple de su contenido en DDE.

Hays y Risebrough (1972) estudiaron los niveles de PCBs y DDE en pollos de golondrina (*Hirundo rustica*) que presentaban ciertas anormalidades. Tales niveles resultaron estar comprendidos entre 4,9 y 136 ppm de PCBs en el tejido muscular, concentraciones que excedían a las de DDE en el mismo tejido.

2.4.- TOXICIDAD DE LOS BIFENILOS POLICLORADOS.

Jones y Alden (1936) fueron los primeros que informaron acerca de la toxicidad de los PCBs. Miller (1944) comunicó - en este año, que estos compuestos originaban cambios patológicos en animales de laboratorio. Brown (1947) alertó acerca de la peligrosa toxicidad de los Arocloros cuando son utilizados en la determinación de puntos de fusión, en lugar del ácido sulfúrico empleado normalmente. Mc Laughlin (1963) encontró que el Aroclor 1242 producía efectos teratogénicos en embriones de pollo, aún en concentraciones muy bajas. Risebrough (1968) reiteró que los PCBs, junto con otros compuestos organoclorados biocidas, tales como el DDT, pueden ser - los responsables de las alteraciones observadas en el metabolismo del calcio, según se ha comprobado en gran número de - especies de aves.

Según ha comunicado Monsanto (1967), a temperaturas ordinarias, los polifenilos policlorados no presentan problemas toxicológicos en la industria, sin embargo, han de tomarse precauciones en el manejo de estos compuestos, sobre todo en aquellos que presentan un menor porcentaje de cloros, ya que son los más volátiles y por ello los que más riesgo implican, tanto desde el punto de vista de la inhalación como del contacto epitelial. A temperaturas elevadas, el uso de -

los PCBs requiere unos sistemas de ventilación eficaces. Según han comunicado los fabricantes, la concentración por m^3 de aire no ha de sobrepasar los 0,5-1,0 mg del Aroclor menos clorado. Las concentraciones-límite dadas por la conferencia americana de Ministros de Sanidad son de 1,0 mg para el Aroclor menos clorado y 0,5 mg para el más clorado, en ambos casos por m^3 de aire.

Frente a estas manifestaciones-relativamente tranquilizadoras-de los fabricantes de bifenilos, se encuentran otras muchas, como la de Risebrough (1968), que afirma que solo son necesarias pequeñas cantidades de PCBs para originar enzimas inductoras de alteraciones metabólicas de los esteroides.

Además de las dificultades derivadas del hecho de que los PCBs son mezcla de varios compuestos, existe el problema adicional de las impurezas que, parece ser, plantean riesgos toxicológicos mucho mayores que el propio compuesto. En 1970 Vos y Koeman comprobaron que el Phenoclor DP-6 y el Clophen A-60 eran considerablemente más tóxicos que el Aroclor 1260. Vos (1970) estudió estos tres compuestos por espectrografía de masas, después de haberlos separado en una columna cromatográfica y dedujo que las fórmulas empíricas de dos de los picos eran $\text{C}_{12} \text{H}_4 \text{O Cl}_4$ y $\text{C}_{12} \text{H}_3 \text{O Cl}_5$, estas fórmulas co---

rresponden al tetracloro y pentaclorodibenzofuranos, pero no se hizo la comparación con muestras patrón. Vos y colaboradores comprobaron que $0,2 \mu\text{g}$ de pentaclorodibenzofurano causaban el 100 por cien de mortalidad en embriones de pollo cuando se inyectaban los huevos con esta sustancia. Higginbotham (1968) observó que la hexaclorodibenzoparadioxina causaba el 100 por cien de mortalidad en embriones de pollo cuando $0,05 \mu\text{g}$ eran inyectados en el saco de aire. Se sabe asimismo, que dosis orales de $0,5-1,0 \text{ mg/kg}$ de dibenzofuranos causan graves -y a menudo letales- daños en el hígado de los conejos. La posibilidad de que los efectos atribuidos a los PCBs sean realmente debidos a productos de oxidación, debe ser tenida en cuenta. Vos encontró 20 ppm de dibenzofuranos en el Phenclor DP-6 y 5 ppm en el Clophen A-60, mientras que en el Aroclor 1260 no se encontró nada, con un límite de detección de 1 ppm.

TOXICIDAD AGUDA.

A) Mamíferos.- No está aún definida la DL_{50} para los mamíferos. No obstante, Clegg (1971) da una DL_{50} de 8 a 11 g/kg para el conejo y Tanaka (1969) de 2 g/kg para el ratón. Todos los datos conocidos hasta el momento, indican que la toxicidad aguda de los PCBs es varias veces menor que la del DDT.

El Aroclor 1242 administrado en la dieta en cantidades de 1, 10 y 100 ppm da lugar a anormalidades no significativas en perros durante un periodo de 18 meses, excepto una peritonitis crónica en un animal de los sometidos a la más alta dosis. En ratas no se encontraron alteraciones después de añadir, durante 15 meses, 100ppm de Aroclor 1242 y 1254 a la dieta. Tucker y Crabtree (1970), alimentaron ratas con 1000 ppm de Aroclor 1254; al cabo de 53 días todas habían muerto, siendo la dosis ingerida de 1330 a 1520 mg/kg.

B) Aves.- Heath et al (1972), han estudiado tres especies de aves (ánade silvestre, faisán y codorniz japonesa) - en conjunción con seis Arocloros distintos. En general, la toxicidad aumenta según aumenta el porcentaje de cloros, aun que se presentan algunas excepciones.

Mc Cune (1962) et al, no encontraron mortalidades significativas en pollos alimentados con 100 y 200 ppm de Aroclor 1254 durante cuatro semanas. Con dietas de 400 y 800 ppm las mortalidades al cabo de cuatro semanas eran del 50 y 90 por ciento respectivamente. Vos y Koeman (1970) evaluaron en un 15 por ciento el número de pollos muertos, prviamente alimentados con 400 ppm de Aroclor 1260 durante ocho semanas. Rehfeld (1971) alimentó pollos con 10, 50, 100 y 150 ppm de Aroclor 1248. Con 50 ppm encontró un 50 por ciento de morta-

lidad, al cabo de 34 días: durante los 15 primeros se apreciaba una pequeña mortalidad, que se incrementaba transcurrido este periodo.

La considerable variación encontrada en el efecto de los Arocloros sobre los pollos, es probablemente debida a la diferencia en las formulaciones y al distinto estado de los pollos.

Estos trabajos concluyen que el Aroclor 1254 presenta solamente 1/13 de la toxicidad del DDT, aunque la forma de la curva de mortalidad hace difícil la comparación. Estos experimentos de la alimentación confirman los resultados de la toxicidad aguda, en cuanto a lo improbable de un envenenamiento directo.

Los niveles en tejidos de aves muertas por envenenamiento por PCBs, han sido investigados por Presst (1970), Vos (1970) y Dahlgreen (1972); los tres investigadores evaluaron los niveles en hígado y han señalado grandes variaciones al respecto. Presst ha encontrado valores de 70 a 697 ppm en ejemplares muertos de *Lonchura striata* y de 3 a 634 en ejemplares vivos. Vos y Koeman han dado los valores de 680 a 2400 ppm para hígado de pollos muertos durante el experimento y de 210 a 340 ppm en los supervivientes. Dahlgreen encon

tró grandes variaciones en los niveles hepáticos de faisanes muertos durante el experimento; estos niveles oscilaban entre 390 y 9300 ppm.

Parece pues evidente que las concentraciones encontradas en hígado tienen una problemática correlación con la toxicidad y los tres investigadores antes mencionados encontraron una mejor correlación entre los niveles en el cerebro y muerte que entre los niveles hepáticos y muerte. Vos y Koe--man indicaron que valores comprendidos entre 210 y 420 ppm - en el cerebro, ocasionaban, en la mayoría de los casos, la muerte por intoxicación por PCBs. Dahlgreen sitúa estos niveles entre 300 y 400 ppm de PCBs. Estos valores equivalen a 50-80 ppm de DDT, por lo que según estos autores, la toxicidad de los PCBs es del orden de la cuarta parte de la del DDT.

C) Peces.- Wildish (1970), encontró que el umbral letal para el *Gammarus oceanicus* era de 0,001 a 0,01 mg/l de agua, para una solución coloidal de Aroclor 1254 y de 0,01 a 0,1 mg/l de agua para el Aroclor 1254 solubilizado en emulsión. Hansen et al. (1971) encontraron que el *Lagodon rhomboides* y el *Leiostomus xanthurus* morían entre las 14 y 15 horas después de ser expuestos a 0,005 mg/l de Aroclor 1254 (disuelto originalmente en un disolvente orgánico) pero el *Leiostomus*

xanthurus no resultaba afectado por dosis de 0,001 mg/l.

D) Crustáceos.- Duke (1970) evaluó en 0,1 mg/l la concentración necesaria para ocasionar una mortalidad del 100 por cien en el camarón rosa (*Penaeus duorarum*) al cabo de 48 horas, mientras que 0,01 mg/l no causaba mortalidad alguna en este periodo.

E) Insectos.- Lichtenstein (1969) encontró que los PCBs eran de 40 a 300 veces menos tóxicos que el DDT para la mosca doméstica (*Musca domestica*) y en la mosca de la fruta --- (*Drosophila melanogaster*), esta toxicidad decrece según aumenta el contenido en átomos de cloro. Asimismo, Moriarty -- (1969) comprobó que el saltamontes (*Chorthippus brunneus*) -- presentaba una baja susceptibilidad frente al Aroclor 1254.

Parece pues claro, que la toxicidad aguda de los PCBs puros es baja comparada con otros compuestos organoclorados de amplio uso, como son DDT, Dieldrín, Aldrín, Lindano etc., pero que esta toxicidad se encuentra significativamente incrementada por la presencia adicional de impurezas, que plantean problemas toxicológicos más graves que el propio compuesto.

2.5.- METABOLISMO, EFECTOS PATOLOGICOS Y SOBRE LA REPRODUCCION DE LOS BIFENILOS POLICLORADOS.

Existen muy pocos datos acerca de las alteraciones que pueden ocurrir por la interacción de los PCBs con los sistemas biológicos. Koeman (1969) hace notar que los PCBs de menor porcentaje de cloración aparecen más frecuentemente en los tejidos del escarcho (*Leuciscus rutilus*), que en las aves marinas. Dosificando codornices con Phenoclor DP-6, Koeman encontró que había señales cromatográficas que desaparecían o disminuían en extractos de cerebro e hígado, ello era particularmente claro en los PCBs poco clorados.

Lincer y Peakall (1972) examinaron el cerebro, músculo y grasa de tórtolas (*Streptopelia risoria*), alimentadas con 10 ppm de Aroclor 1254 durante 200 días, encontrando un marcado descenso de los dos primeros picos en todos los tejidos; en las heces constataron también esta disminución, lo que parece indicativo de que la transformación tiene lugar rápidamente.

Parece pues evidente, que los compuestos con menor porcentaje de cloración son rápidamente metabolizados en animales de sangre caliente, pero no existe información acerca de la naturaleza de los metabolitos.

Existen notables diferencias entre los efectos de los PCBs en aves y mamíferos. Se ha encontrado inducción de enzimas hepáticas en paloma (Risebrough 1968) y rata (Street 1969), lo que está en concordancia con los efectos de otros organoclorados. Risebrough ha demostrado que existe un incremento "in vitro" del metabolismo del estradiol y que los metabolitos encontrados difieren de los hallados empleando DDT o DDE. Street estudió la alteración del ritmo del sueño y la tasa de excreción de Dieldrín, "in vivo" y las tasas de hidroxilación y demetilación, "in vitro", produciéndose, en los cuatro casos, significativas diferencias respecto al comportamiento de los controles. Asimismo, Lincer y Peakall (1970) encontraron un incremento del metabolismo "in vitro" del estradiol y de los niveles de RNA citoplasmático.

Ulfstrand (1971) estudió el efecto del Clophen A-50 en la actividad migratoria del petirrojo europeo (*Erithacus rubecula*). Alimentó cinco petirrojos con 0,5 mg/kg de PCBs diarios, durante 11-13 días y comprobó un significativo aumento de la actividad de las aves tratadas con PCBs, respecto de los controles; por el contrario, no se apreció ningún cambio notable en la dirección de la emigración. Los niveles de PCBs en músculo fueron de 0,16-0,47 ppm en las aves objeto de estudio y de 0,05-0,12 en los controles; aunque no se ha propuesto ningún mecanismo específico de acción, los autores

consideran que los cambios observados se deben a efectos sobre el sistema hormonal.

Cecil et al. (1974), alimentando gallinas Leghorn con 20 ppm de Aroclor 1232, 1242, 1248 y 1254, han estimado que se produce una disminución del número de huevos incubados, así como una aparición de efectos teratogénicos en los embriones.

Yap (1971) examinó la influencia de los PCBs y PCTs en la actividad ATPásica en distintos tejidos de pez de agallas azules (*Lepomis machrochirus*) y encontró de un 18 a un 37 por cien de inhibición en la actividad de la ATPasa de músculo, con 0,03 ppm de PCBs. El grado de inhibición se incrementa del Aroclor 1221 al 1268 y disminuye en otros tejidos (cerebro, riñón e hígado).

Bitman y Cecil (1970) estudiaron la actividad estrogénica de una gama de Aroclores y encontraron que la mínima dosis efectiva, en rata, era de 8 mg/kg para los Aroclores 1221-1248, siendo inactivos los Aroclores de mayor tanto por ciento de cloración, así como los terfenilos policlorados.

Friend y Trainer (1970) alimentaron ánades silvestres con dosis de 25, 50 y 100 ppm de Aroclor 1254 durante diez

días, antes de infectarlos con el virus de la hepatitis. La mortalidad se incrementaba significativamente sobre la de -- los controles (35-65 por cien en los objeto de experimenta-- ción y 14 por cien los controles).

Por último, y en microorganismos, Wong y Kaiser (1975) han comprobado que los Arocloros 1221, 1242 y 1254 en concen-- traciones de 0,1 por cien en glucosa, no inhibían el creci-- miento de bacterias, las cuales utilizaban los Arocloros --- 1221 y 1242, pero no el 1254, como única fuente de carbono, degradando el Aroclor 1221 a productos de bajo peso molecu-- lar, al cabo de un mes de incubación.

2.6.- LOS BIFENILOS POLICLORADOS Y EL ORGANISMO HUMANO.

Parece claro que la toxicidad aguda de los PCBs no es elevada según se desprende de las experiencias llevadas a cabo con animales de laboratorio. Este hecho está confirmado en la especie humana por el suceso acaecido en Yusho (Japón) en 1968, en el que 325 personas presentaban síntomas de envenenamiento por PCBs. La causa se atribuyó a la ingestión de aceite de arroz contaminado con una mezcla de PCBs-Kaneclor 400, hasta unos niveles de 200 ppm (Gato e Higuchi 1969). -- Los síntomas clínicos incluían erupciones, alteraciones de la pigmentación de la piel, hinchazones, fatiga y vómitos. -- Aunque no se atribuyó al suceso de Yusho ninguna muerte, los niveles de PCBs en la grasa de las personas afectadas oscilaban entre 13,1 y 75,5 ppm; mucho más interesante es su incidencia sobre la reproducción: de los 13 partos de madres que habían consumido de 0,3 a 2,6 litros del aceite contaminado, nacieron 11 niños vivos y dos muertos; diez niños tenían la piel de color marrón parduzco y la mayoría eran inferiores en tamaño a la media nacional; por otra parte no se han constatado trastornos mentales u otros retrasos físicos.

En conexión con la intoxicación causada por los PCBs, es interesante mencionar el hecho ocurrido en Finlandia, en el que un trabajador expuesto durante cuatro años a una con-

centración de 100 mg/m^3 de PCBs, presentaba al cabo de ellos, insuficiencia hepática y atrofia de la corteza cerebral. El examen médico de otros 120 trabajadores condujo al hallazgo de tres casos más de alteraciones hepáticas y otros dos casos de electroencefalogramas anómalos.

Considerando a los PCBs desde un punto de vista higiénico-tóxico, se constata que -aunque no son usados como biocidas- exhiben una toxicidad, para los mamíferos, que ha sido comprobada recientemente en diferentes especies, incluyendo la humana. Así, Doguchi y Fukano (1975) encontraron niveles de hasta 5,8 ppb de PCBs en la sangre de 27 individuos analizados y Acker y Schulte (1970) detectaron 3,5 y 3,3 ppm de PCBs en leche y grasa humanas y, aunque de momento no está claro como afectan al organismo, es preciso considerar que -los niveles de PCBs en leche y grasa son equiparables (y a veces superiores) a los encontrados para el DDT.

Otros muchos autores (Gracheva 1970), (Musial et al. -- 1974), (Savage et al. 1973), (Ritcey et al. 1972), etc. han examinado distintos tejidos humanos en diferentes países y, en mayor o menor cantidad, siempre han encontrado residuos de PCBs en dichos tejidos.

Se hace pues necesario prestar una mayor atención a la

problemática de los PCBs en el futuro, ya que sus propiedades físicas, su estabilidad y el espectacular incremento de sus aplicaciones, les van a permitir -en tiempo no muy leja, no- desempeñar un importante papel en el proceso de contaminación del medio por productos químicos de elevada persis--tencia.

3.- ALCANCE Y JUSTIFICACION DEL PRESENTE TRABAJO.

3.- ALCANCE Y JUSTIFICACION DEL PRESENTE TRABAJO

A la luz de las consideraciones precedentes, resulta evidente la necesidad de una investigación constante y de carácter multidisciplinario en torno a la problemática del deterioro del medio. Desde el punto de vista del tema concreto que nos ocupa, en aquellos países donde, por su desarrollo agrícola e industrial, el problema adquirió con rapidez caracteres de urgencia, los primeros trabajos se centraron en una evaluación cuidadosa. (a la que se aplicaron las más refinadas técnicas analíticas) de los niveles de contaminación realmente presentes en el medio, siguiendo inmediatamente numerosos estudios de un carácter más dinámico, en los que predominaba el enfoque bioquímico o ecológico.

En nuestro país, por el momento, el volumen de investigaciones que se desarrollan dentro de este campo resulta insuficiente, no encontrándose, sino en forma muy escasa y dispersa, información simplemente concerniente a caracterización y cuantificación de contaminantes en sustratos naturales o alimentos, no existiendo, prácticamente, trabajos planteados sobre una base ecológica más o menos amplia.

Aún cuando en muchos casos la naturaleza química de un compuesto plaguicida permite prejuzgar importantes aspectos -

de su comportamiento en el medio, ya se ha dicho que tal comportamiento depende de un gran número de factores cuya interacción resulta de difícil sistematización, por lo que no parece posible la estimación "a priori" de su incidencia real, -- que debe determinarse mediante la elaboración de datos empíricos recogidos después de un periodo de utilización restringida.

Sin embargo, son numerosas en la geografía nacional, las áreas de interés agrícola en las que se han venido utilizando diversos tipos de plaguicidas cuya incidencia sobre los equilibrios ecológicos regionales se desconoce. En estas circunstancias se encuentra la cuenca del río Guadalquivir, cuya región de influencia, dada la extensión de la red hidrográfica implicada, es notablemente dilatada, incluyendo áreas de tan indudable interés como la de la Reserva Biológica de Doñana.

En efecto, esta red fluvial -- la de mayor importancia -- del sur de España -- atraviesa en su curso zonas de relevante significación agrícola que requieren el empleo de plaguicidas. Así, son comunes las aplicaciones fitosanitarias de lindano -- contra la langosta en la provincia de Córdoba, de lindano y -- probablemente DDT contra el "prays" del olivo en Córdoba, Sevilla y Jaén, de DDT (al menos hasta hace poco tiempo) contra el "arañuelo" del olivo en Córdoba y Jaén, de insecticidas ci clodiénicos contra las plagas del algodón en Córdoba y Sevi--

lla y de lindano contra las plagas del arroz en Sevilla. Asimismo, el creciente ritmo de industrialización de la región - lleva consigo el empleo de sustancias de diversa índole, algunas de las cuales se distinguen por sus cualidades contaminantes, como ocurre con los bifenilos policlorados, que contribuyen a ampliar la gama de productos organoclorados que inciden sobre la contaminación del medio. Es pues necesario evaluar - el grado de esta contaminación en la zona estudiada con objeto de constatar su acción sobre los ecosistemas que se asientan en la zona de influencia del río -- en especial los localizados en el Coto de Doñana --, sobre los núcleos de población que el río atraviesa en su curso y sobre la franja costera próxima a la desembocadura.

Desde un punto de vista ecológico resulta de difícil tipificación la zona ocupada por la Reserva Biológica de Doñana, para asimilarla a un ecosistema concreto, por reunir características ecológicas que se presentan en ecosistemas de escasa relación entre sí, como estuarios y riberas, corrientes y --- ríos, lagos y charcos o pantanos de agua dulce. Tales marismas no se ajustan a ninguno de los ecosistemas-tipo nombrados, aunque reúnen características de todos ellos.

Puede considerarse a la Reserva como un estuario de marismas dominado por marismas, siendo su salinidad intermedia en

tre la del mar y la del agua dulce, no constituyendo la --- acción de las mareas un regulador físico de importancia; tanto es así que la salinidad y la temperatura son mucho más variables en esta zona que en el mar mismo. Las condiciones de alimentación son muy buenas, por lo que se considera que las aguas marinas de los estuarios se encuentran entre las más --- fértiles del mundo, existiendo una serie de mecanismos y condiciones que mantienen el flujo de energía biológica a proporciones a menudo considerablemente mayores que en el mar adyacente o en el agua dulce.

Por otra parte, algunas de las características que lo definen lo incluirían entre los ecosistemas de pantano de agua dulce, prueba de lo cual lo constituye el hecho de encontrarse parcialmente rodeado de arrozales, cultivo que, en realidad, cae dentro de tal categoría.

Las condiciones hidrológicas de la Reserva en primavera y verano son función de las lluvias acaecidas en invierno; en efecto, los niveles de agua comienzan a aumentar en octubre, alcanzándose los máximos en el mes de enero, a partir del --- cual los niveles empiezan a disminuir paulatinamente hasta -- agosto en el que el agua queda reducida solamente a algunos - "lucios".

Merece la pena comentar con algún detalle el conjunto de prácticas culturales que se llevan a cabo en las zonas colindantes con el área ocupada por la Reserva Biológica de Doñana, y por la zona de marismas: como se aprecia en la figura 3, - el Coto se encuentra limitado por una serie de cultivos (forrajes, arroz, olivo, vid, algodón, eucaliptus, etc.) que circundan y en algún caso invaden (como sucede con la finca de la F.A.O.) la zona de marismas. Dado que parte de estos cultivos llevan consigo el uso sistemático de plaguicidas (tal es el caso del lindano y probablemente del DDT para el olivo, -- del lindano para el arroz y de los ciclodiénicos para el algodón) no es aventurado suponer que dichos productos, mediante procesos de volatilización, lixiviación y transporte, incidan sobre el área ocupada por la Reserva que de esta forma resulta afectada por una contaminación importada de las zonas vecinas; a ello contribuye, asimismo, la dependencia hídrica del Coto respecto de las aguas del Guadalquivir.

La importancia de la Reserva, que constituye una de las más destacadas de Europa, hace precisa la caracterización y - cuantificación de su grado de contaminación por hidrocarburos clorados, así como una estimación del ritmo aproximado de evolución de los contaminantes en el tiempo.

Por otra parte, y dado que la Reserva constituye el refu

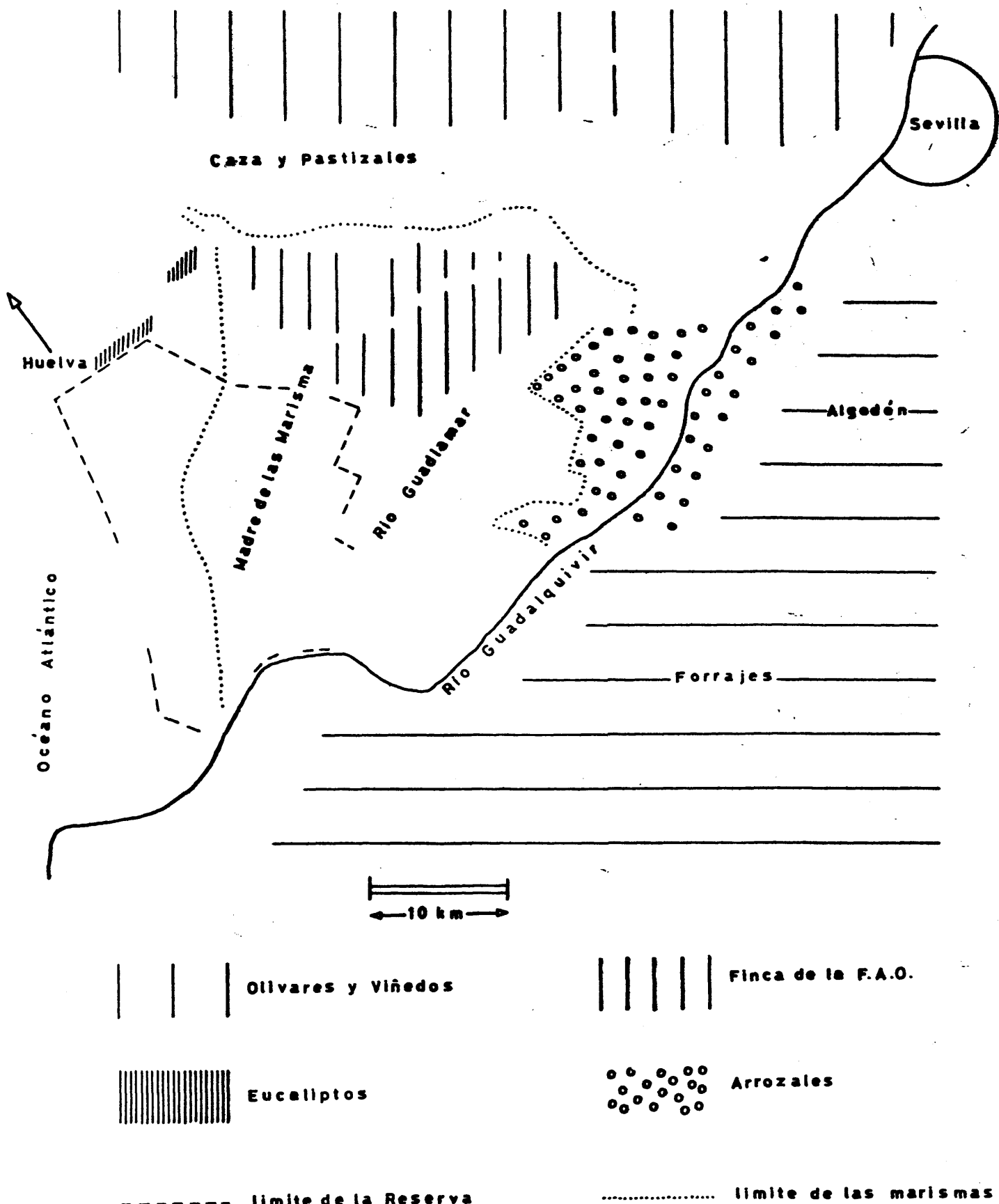


Figura 3.- Localización geográfica de la Reserva Biológica de Doñana y de la zona de marismas del río Guadalquivir y cultivos que las rodean.

gio invernal de numerosas especies de aves migratorias que ni difican en latitudes más septentrionales de Europa, el estu- dio de los datos obtenidos en diferentes épocas del año servi ran para establecer, al menos a grandes rasgos, origenes y -- vehiculos de contaminantes detectados, así como valores compa rativos de interés internacional.

Por último es necesario estudiar la magnitud de la conta minación organoclorada de las aguas que bañan las costas del sur y sureste español, ya que la especial conformación del -- Mar Mediterraneo, con una baja tasa de renovación de aguas, - le convierte en un mar practicamente cerrado al que acceden - aportes continentales de relevancia en virtud de las activida des fitosanitarias e industriales que tienen lugar en sus ori llas. Es pues imprescindible una vigilancia estricta sobre -- las especies de la flora y de la fauna de la región (algunas de las cuales forman parte de la dieta humana) con objeto de obtener información acerca de la incidencia de los contaminan tes detectados sobre los ecosistemas marinos.

P A R T E I I

T E C N I C A E X P E R I M E N T A L

1.- MUESTREOS Y TRATAMIENTO PREANALITICO

1.- MUESTREOS Y TRATAMIENTO PREANALITICO

La toma de muestras se llevó a cabo en zonas de contaminación poco probable, procurando evitar aquellas localidades en las que se sospechaba se habían realizado tratamientos fitosanitarios directos, ya que los datos obtenidos de espe---cies que habitan en estas zonas carecen de valor en el estudio de los efectos de los contaminantes sobre su ecología.

Para la selección de dichas especies se siguió un criterio fundamentalmente ecológico, atendiendo, en primer lugar, al grado de especialización de sus hábitos alimenticios y al nivel ocupado en la cadena trófica, y en segundo lugar, al -hecho de que fuesen indicativas en orden a establecer la evaluación y evolución, a lo largo del tiempo, de la contamina---ción ambiental por compuestos organoclorados.

Con el fin de facilitar el estudio del área muestreada se ha procedido a dividirla en tres grandes zonas: río Gua--dalquivir, Coto de Doñana y costas del sur y sureste de Espa--ña.

Primera zona: río Guadalquivir

Se realizaron dos muestreos en los meses de mayo de 1973 y 1975. En él efectuado en 1973, se tomaron muestras de agua,

materia en suspensión en agua, suelo, menta (*Menta* sp.) y -- junco (*Scirpus* sp.) -- todas las cuales forman parte de los sustratos abióticos y del nivel productor primario de las cadenas tróficas que forman parte de los ecosistemas que se -- asientan en las márgenes del Guadalquivir --. Estas muestras fueron recogidas en 11 puntos (Mogón, Mengíbar, Andújar, Montoro, Alcolea, Córdoba, Peñaflor, Alcalá, Sevilla, Lebrija y Sanlúcar de Barrameda) a lo largo del cauce del río, cuya localización geográfica se esquematiza en la figura 4 y que -- cumplen la doble condición de ser de importancia agrícola o industrial y la de ser aproximadamente equidistantes entre -- ellos.

En el muestreo efectuado en mayo de 1975, se incluyó un nuevo punto: Ubeda, situado entre los de Mogón y Mengíbar, -- por juzgar que la distancia entre estos era excesiva y por -- la importancia industrial del triángulo Linares-Ubeda-Baeza. No se tomaron muestras de agua, materia en suspensión en --- agua y menta y sí de lombriz (*Lumbricus* sp.) con objeto de -- diversificar el estudio de la cadena trófica.

Segunda zona: Coto de Doñana

Se llevó a cabo un primer muestreo en mayo de 1972 en -- él que se tomaron especies que formaban parte de una cadena trófica típica de las marismas (agua, materia en suspensión

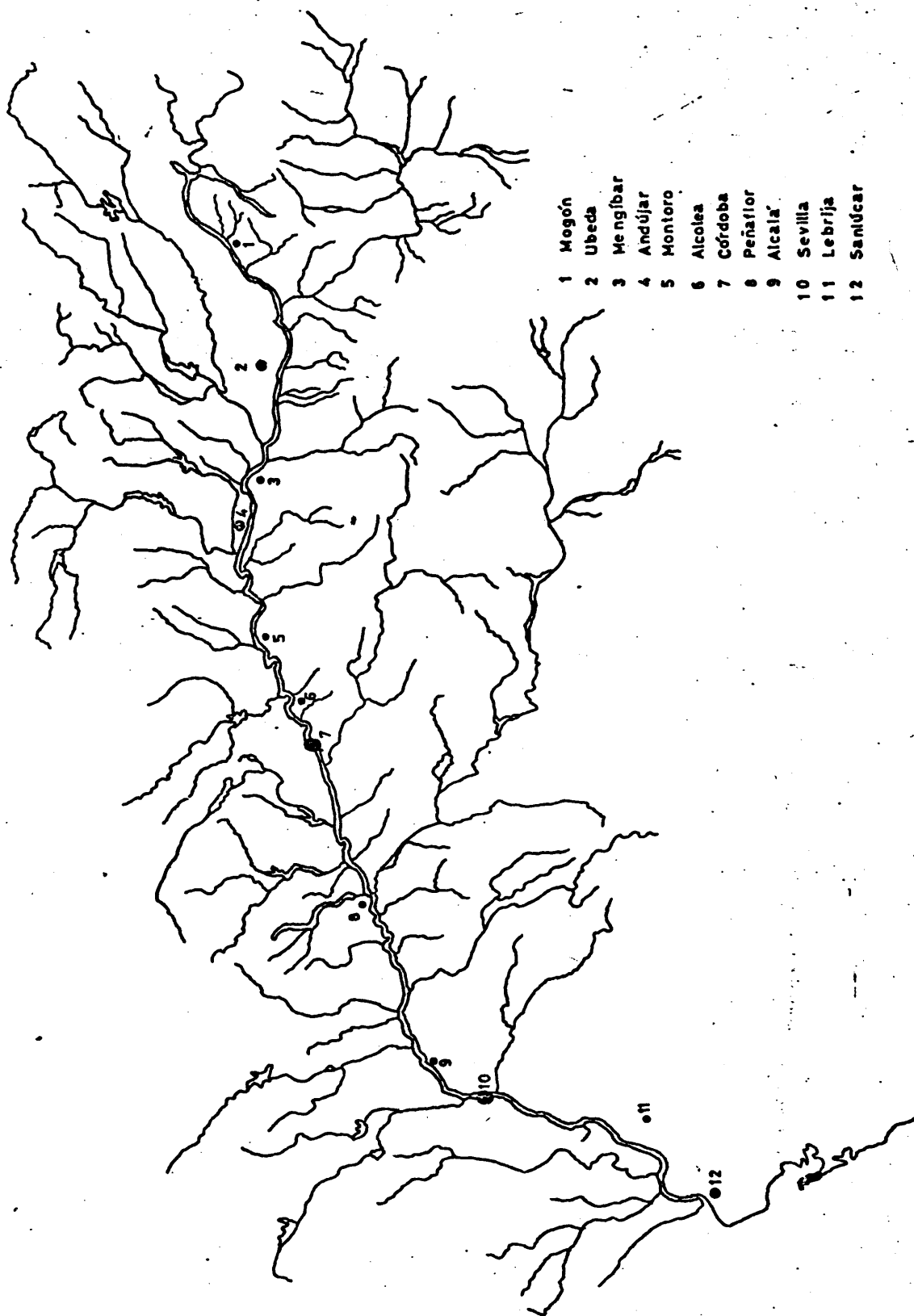


Figura 4.- Localización geográfica de los puntos muestreados a lo largo del cauce del río Guadalquivir.

en agua, suelo, algas (*Chara* sp.) zooplancton, carpas (*Cyprinus carpio*), larvas carnívoras de insectos (Ditíscidos y Odonatos) y garzas (*Ardea purpurea*). Sin formar ya parte de la cadena trófica se tomaron huevos de pato porrón (*Aythya ferina*), focha común (*Fulica atra*) y garza imperial (*Ardea purpurea*).

En el muestreo efectuado en marzo de 1973, fueron recogidos ejemplares de ánsar común (*Anser anser*), aguja colinegra (*Limosa limosa*), gaviota argénteo (*Larus argentatus*), -- ánade silbón (*Anas penelope*), cerceta común (*Anas crecca*), - pato cuchara (*Anas clypeata*) y archibebe común (*Tringa totanus*) y en mayo, huevos de pato porrón (*Aythya ferina*), aguililla imperial (*Aquila heliaca*), pato cuchara (*Anas clypeata*), charrán (*Sterna* sp.), avoceta (*Recurvirostra avosetta*), zampullín (*Podiceps* sp.) canastera (*Glareola pratincola*) y charrancito (*Sterna albifrons*).

En septiembre del mismo año se tomaron ejemplares de pato cuchara (*Anas clypeata*), ánade rabudo (*Anas acuta*), ánade real (*Anas platyrhynchos*), archibebe común (*Tringa totanus*), gaviota argénteo (*Larus argentatus*) y garza imperial (*Ardea purpurea*).

En mayo de 1974 se recogieron huevos de aguililla imperial

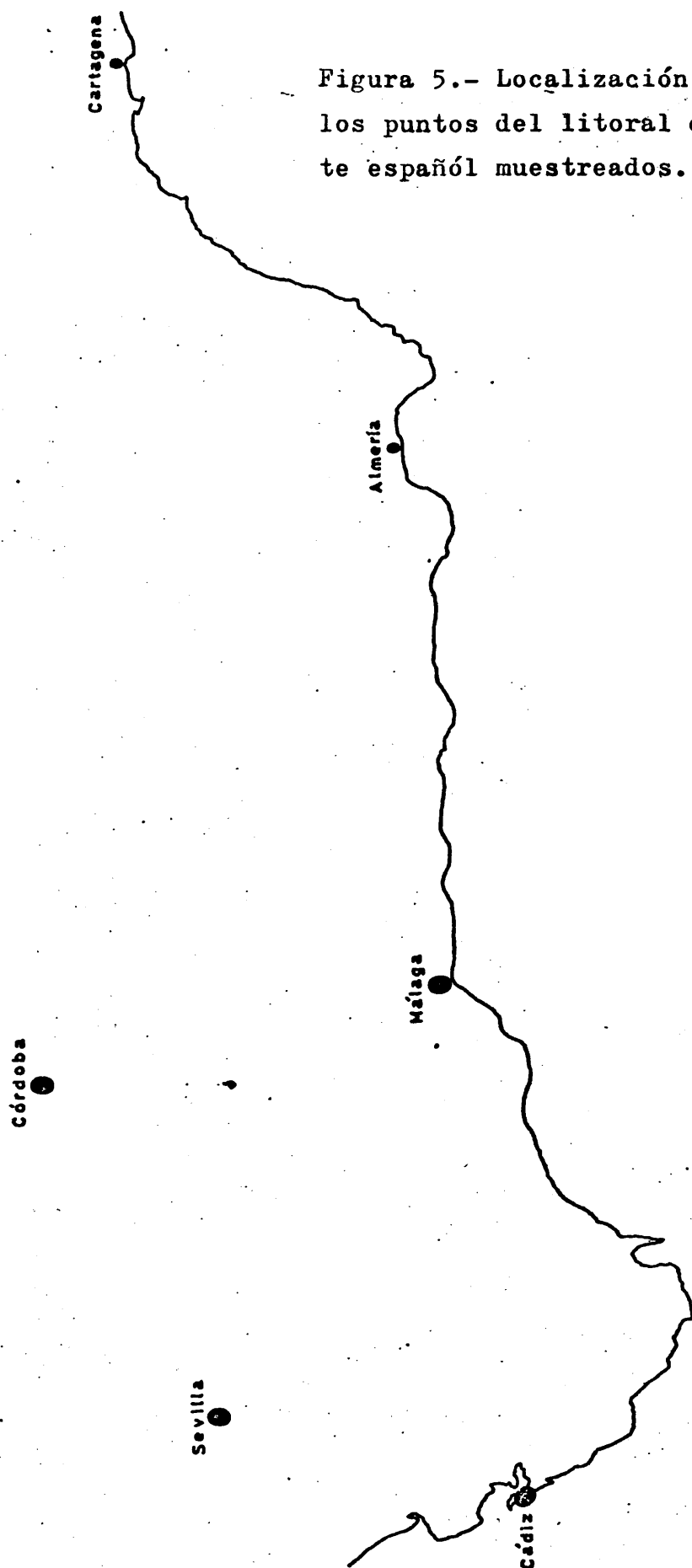
(*Aquila heliaca*) y en junio del mismo año ejemplares de ánade real (*Anas platyrhynchos*), garcilla bueyera (*Ardeola ibis*) y garza imperial (*Ardea purpurea*). (Bruun 1971)

Tercera zona: costas del sur y sureste de España.

En mayo de 1972 y en Cádiz, se tomaron muestras de sardina (*Sardina pilchardus*), coquina (*Donax trunculus*), almeja (*Tapes decussatus*), ostión (*Gryphaea angulata*) y navaja (*Solen sp.*)

Un segundo muestreo se realizó en marzo de 1973, en cuatro puntos distintos de la costa y cuya localización geográfica queda recogida en la figura 5. Así, en Cádiz se recolectaron ejemplares de sardina (*Sardina pilchardus*), almeja (*Tapes decussatus*), coquina (*Donax trunculus*), ostión (*Gryphaea angulata*) y camarón (*Leander serratus*). En Málaga, sardina (*Sardina pilchardus*), boquerón (*Engraulis encrasicolus*), chanquete (*Aphia minuta*), langostillo (*Cytherea chione*), camarón (*Leander serratus*) y chirla (*Venus gallina*). En Almería, quelvacho (*Centrophorus lussitanicus*), chanquete (*Aphia minuta*), gamba (*Parapenaeus longirostris*), globito (*Illex illecebrosus*), caracol (*Cassidaria tyrrena*) y camarón (*Leander serratus*). En Cartagena, sardina (*Sardina pilchardus*) -- chirrete (*Atherina sp.*), calamar (*Loligo sp.*), gamba (*Parapenaeus longirostris*) y chirla (*Venus gallina*). (Lozano Cabo -- 1965).

Figura 5.- Localización geográfica de los puntos del litoral del sur y sureste español muestreados.



De todas las aves y de los quelvachos se tomaron sub---muestras de hígado, músculo, encéfalo y riñón. En las aves, y solo en los casos que fue posible, se tomaron además sub---muestras de gónadas, corazón y tejido adiposo.

En el resto de los especímenes se operó con la totali---dad del organismo. Cuando el número de ejemplares a estudiar así lo permitió, se distribuyó la muestra original en varios grupos que se examinaron por separado.

Los parámetros biológicos de las muestras seleccionadas, así como el número de grupos y su composición (cuando fueron hechos), quedarán recogidos, conjuntamente con las evaluacio---nes de su nivel de contaminación, en la sección de resulta---dos.

Todas las muestras se conservaron a -15° C. hasta el momento de su utilización.

2.- METODOS DE EXTRACCION

2.- METODOS DE EXTRACCION.-

La muestra seleccionada se pesa en fresco y se homogeneiza en mortero de vidrio con arena de cuarzo calcinada y lavada al ácido, añadiendo una cantidad adecuada de sulfato sódico anhidro, hasta la obtención de un polvo fino y seco.

La extracción se lleva a cabo en un aparato Soxhlet, -- con 250 ml de mezcla acetona-hexano (60:40), prolongándose durante un espacio de 12 horas. El extracto así obtenido se concentra hasta un volumen de 25 ml en un evaporador Kuderna -Danish.

En el caso de muestras de agua, se procede agitándolas vigorosamente, en un embudo de decantación, con un volumen de éter dietílico equivalente al 10-20 % del volumen de la muestra, operación que se repite por tres veces antes de una ulterior y única extracción con hexano en análogas condiciones. Reunidas las cuatro fases orgánicas, se desecan con sulfato sódico anhidro y se llevan, asimismo en un evaporador - Kuderna - Danish, a un volumen conveniente.

3.- PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS

3.- PURIFICACION DE LOS EXTRACTOS

El extracto concentrado, además de los residuos de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, contendrá -- una serie de sustancias que pueden dar lugar a interferencias cuando la solución se examina por cromatografía gas-líquido y cuya eliminación se hace, pues, necesaria. (Baluja et al. -- 1973).

A tal fin, el extracto se somete en primer lugar a un -- proceso de reparto entre disolventes inmiscibles, uno de los cuales ofrece mayor solubilidad para los productos que interesa caracterizar y cuantificar.

La obtención del extracto puro exige que a los procesos de reparto sigan técnicas de cromatografía de adsorción sobre un soporte activo.

Las impurezas (grasas y pigmentos principalmente), tie-- nen un marcado carácter polar, y quedan de este modo ligadas al adsorbente, no eluyendo con disolventes apolares o poco po-- lares.

3.1.- REPARTO ENTRE DISOLVENTES INMISCIBLES.

Se han ensayado dos tipos de repartos entre disolventes inmiscibles, uno entre hexano-dimetilformamida y un segundo entre hexano-acetonitrilo, siendo este último el que más se ha utilizado por su sencillez y mejores resultados.

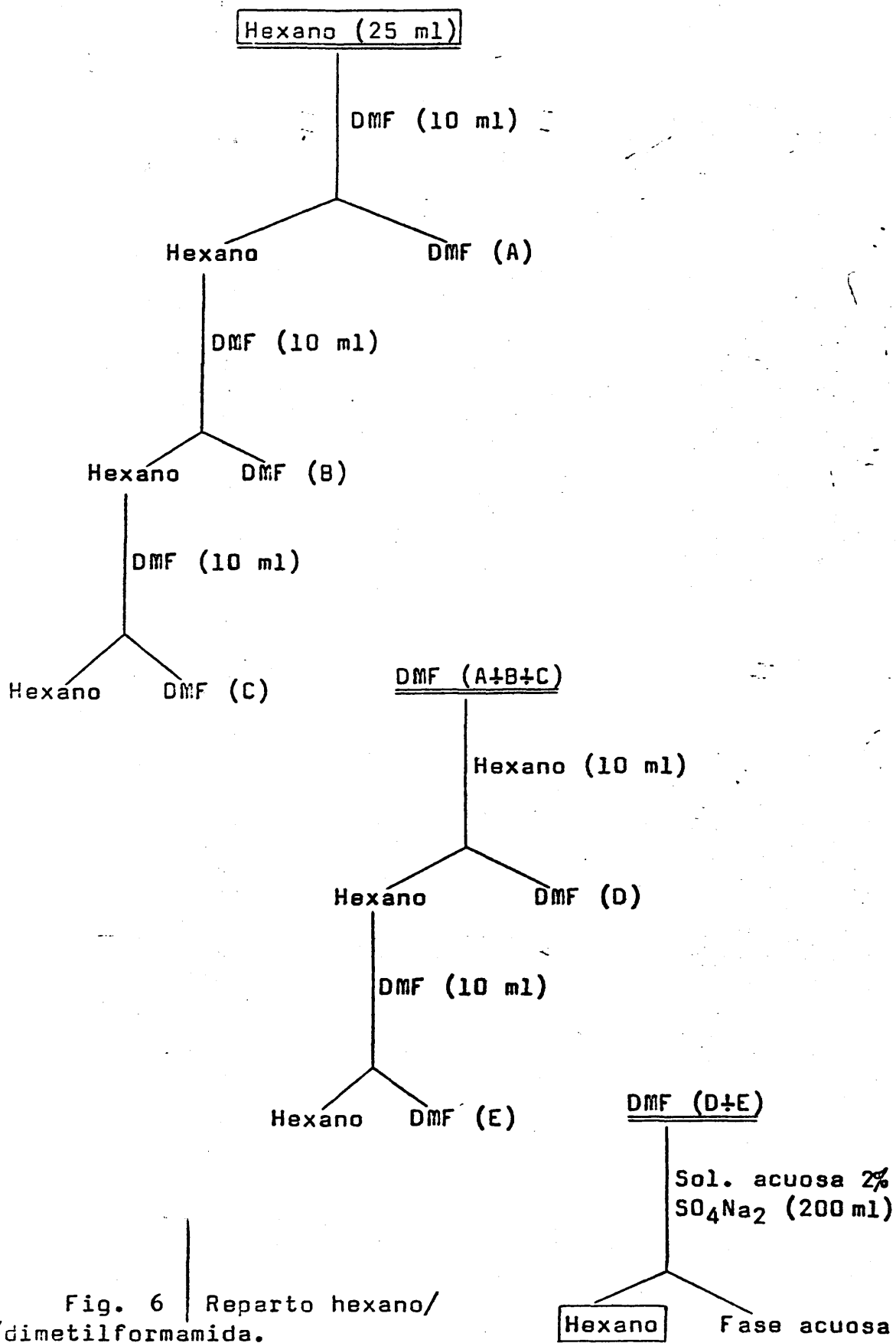
Reparto entre hexano-dimetilformamida. (De Faubert Maunder 1964).

El extracto concentrado, se vierte en un embudo de decantación y se agita con 10 ml de dimetilformamida (DMF) previamente saturada de hexano. Repetida por tres veces esta operación y desechada la fracción de hexano, se agitan las tres fracciones de DMF, reunidas en un segundo embudo de decantación, con 10 ml de hexano saturado de DMF. Separado el hexano, se agita a su vez con 10 ml de DMF (saturada con hexano), la cual, decantada y reunida con la procedente de las anteriores decantaciones, se vierte en un tercer embudo con 200 ml de una solución acuosa al 2 % de sulfato sódico. La mezcla se agita vigorosamente durante 2 minutos y se deja reposar otros 20 hasta la separación, en una capa superior, del hexano que saturaba a la DMF. Decantada y desechada la fase acuosa, se recoge la fracción del hexano, a la que se añade un pequeño volumen del mismo, resultante de la reunión de dos otros lavados que deben efectuarse al tercer embudo.

El volumen final de hexano se seca con sulfato sódico anhidro y se concentra en corriente de aire seco hasta las proporciones convenientes. La totalidad del proceso se esquematiza en la figura 6.

Reparto entre hexano-acetonitrilo. (Onley y Mills 1962)

El extracto concentrado se vierte en un embudo de decantación y se agita con un volumen equivalente de acetonitrilo previamente saturado con hexano. Repetida por tres veces esta operación, se desecha la fracción de hexano y, reunidas las tres fracciones de acetonitrilo, se agita energicamente con 300 ml de una solución acuosa de cloruro sódico al 1 %. El conjunto se deja reposar durante 20 minutos, transcurridos los cuales puede recogerse la capa superior de hexano, separada a expensas del que se encontraba saturando el acetonitrilo. La fase inferior, acuosa, se agita ahora con 100 ml de hexano saturado de acetonitrilo que, una vez decantados e incorporados al volumen anteriormente obtenido, se lavan dos veces con 50 ml de la solución de cloruro sódico al 1 % cada vez. Desechadas todas las fases acuosas, el hexano se seca con sulfato sódico anhidro y se concentra en corriente de aire seco hasta las proporciones convenientes. La totalidad del proceso se esquematiza en la figura 7.



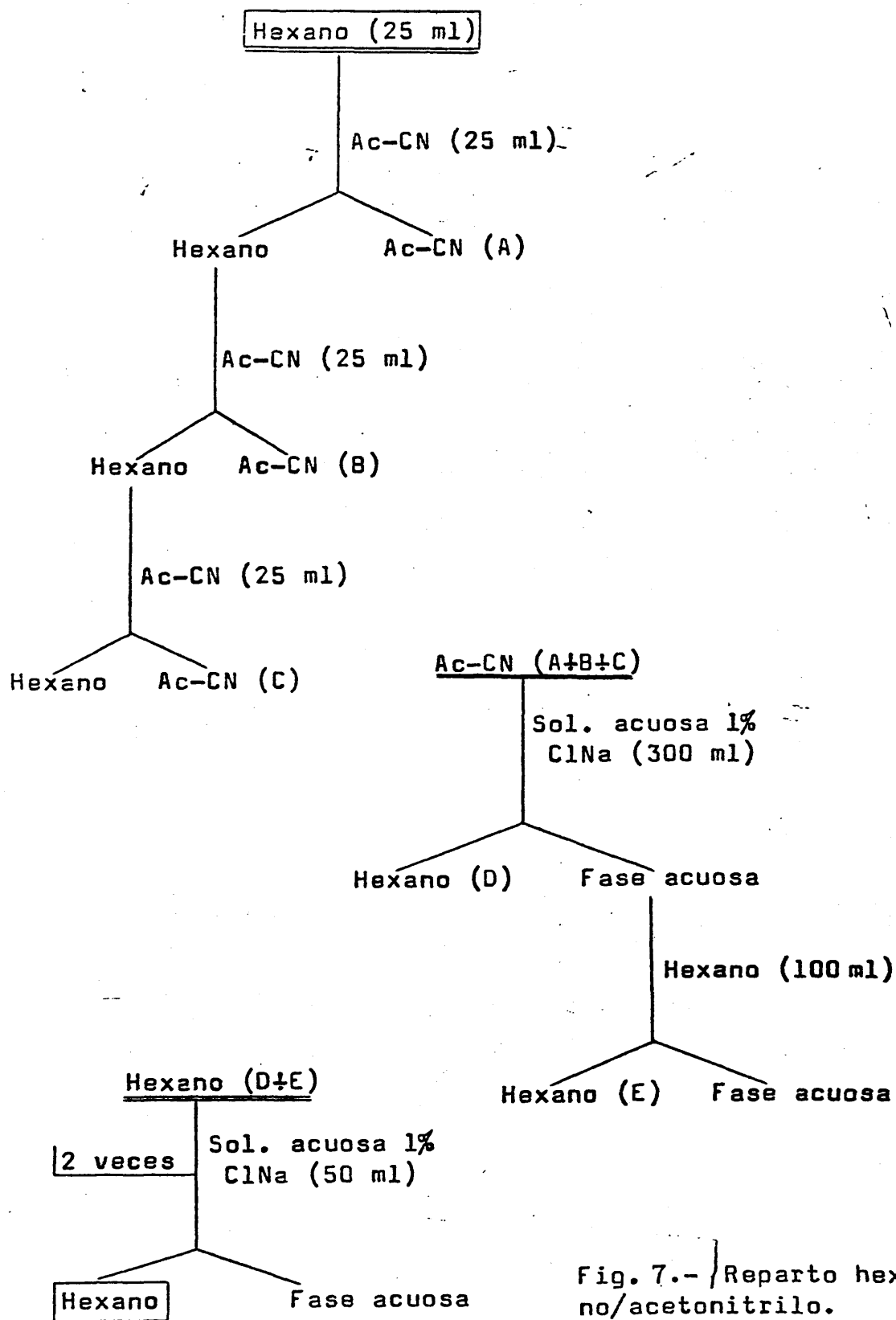


Fig. 7.- } Reparto hexa-
no/acetonitrilo.

3.2.- CROMATOGRAFIA DE ADSORCION.

Las soluciones con un contenido particularmente elevado de impurezas, pueden necesitar, antes de proceder a su análisis cuali y cuantitativo por métodos cromatográficos, de una ulterior purificación. Ello ocurre, por ejemplo, cuando se manejan extractos procedentes de tejidos u órganos con elevado contenido en grasas o pigmentos.

En otras ocasiones, la escasa proporción de impurezas presente en los extractos, permite prescindir de los métodos de reparto, a menudo más inseguros desde un punto de vista cuantitativo, para utilizar exclusivamente los basados en cromatografía de adsorción y que a continuación describimos.

Una columna de vidrio de 2 cm de diametro interno se llena hasta una altura de 10 cm con Florisil (un silicato magnésico sintético) de 60-100 mallas, previamente activado por calentamiento a 650° C durante 2 horas y conservado a 130° C, cuidando que el empaquetamiento resulte apretado y homogéneo; sobre el Florisil se deposita una capa de sulfato sódico anhidro de 2 cm de espesor y la solución en hexano obtenida del reparto hexano-acetonitrilo, previamente concentrada a 5 ml, se vierte sobre la columna de Florisil. Acto seguido se lava el tubo que contenía el extracto con 3 por--

ciones sucesivas de 2 ml de hexano cada una, que se vierten cada vez en la columna con objeto de que el proceso sea cuantitativo. A continuación se eluye en primer lugar con 100 ml de hexano y en segundo término con 200 ml de una mezcla hexano-éter etílico (85-15). (Reynolds 1969).

Ambas fracciones se concentran en un evaporador Kuderna-Danish hasta un volumen de 10 ml con lo que quedan en disposición de ser analizadas por cromatografía gas-líquido.

La adsorción sobre Florisil tiene la doble misión de -- purificar el extracto procedente del reparto y conseguir una separación en fracciones de los productos que después serán analizados por cromatografía gas-líquido; de esta forma el primer eluyente (fracción de hexano) contiene bifenilos policlorados, aldrín y pp'-DDE y el segundo (fracción de hexano-éter etílico) α , β y γ HCH, heptacloro, heptacloro epóxido, dieldrín, endrín, pp'-TDE, pp'-DDT y op-DDT.

La metodología de extracción y purificación que acaba de describirse resulta aplicable, con resultados satisfactorios en general, a muestras de tipo muy variable, tanto de naturaleza biótica como abiótica.

A fin de minimizar las interferencias cromatográficas,

todos los disolventes que se utilizan han de presentar un -- elevado grado de pureza, por lo que todos ellos (n-hexano, - acetónitrilo, éter etílico y dimetilformamida), se someten a tratamientos "ad hoc".

Así, el n-hexano se purifica por redestilación sobre vi rutas de sodio recién cortadas, recogién dose la fracción que destila a 69° C. (760 mm).

El acetónitrilo se purifica agitándolo con 0,5 ml de -- ácido fosfórico (85 %) y 7 g de pentóxido de fósforo por cada litro, tras lo cual se destila, recogién dose la fracción que pasa entre 81-82° C. (760 mm).

El éter etílico, de calidad comercial, se seca durante diez días sobre cloruro cálcico, a continuación se trata con sodio en filamentos durante otros dos días y finalmente se - destila sobre virutas de sodio recién cortadas, recogién dose la fracción que pasa a 33° C. (760 mm).

La dimetilformamida se destila, recogién dose la frac--- ción que pasa a 152-154° C. (760 mm).

4.- EXAMEN CROMATOGRAFICO DE LOS EXTRACTOS.

4.- EXAMEN CROMATOGRAFICO DE LOS EXTRACTOS.

Se lleva a cabo en un cromatógrafo gas-líquido, con detector de captura electrónica, electrodo de tipo concéntrico y fuente de Ni-63.

4.1.- LA COLUMNA CROMATOGRAFICA.

Para la correcta determinación de insecticidas organoclorados y de sus metabolitos, así como de los bifenilos policlorados presentes en los extractos de muestras biológicas, se requiere el empleo de columnas cromatográficas eficaces, que logren retenciones óptimas, una mínima descomposición térmica de los productos termolábiles y un adecuado grado de resolución entre las señales correspondientes a pares de compuestos de índices de retención análogos. El problema resulta aún más complejo debido a la presencia de sustancias que, presentando una afinidad electrónica que permite su detección por captura, no tienen relación con los insecticidas ni con sus productos metabólicos. Estos requerimientos imponen a la metodología a seguir una serie de restricciones que alcanzan principalmente a la naturaleza de la fase estacionaria, a las temperaturas de trabajo y al caudal de gas portador.

En lo que hace referencia a las fases estacionarias, es de destacar la gran influencia que ejerce la polaridad de dichas fases en la descomposición de los insecticidas termolábiles, así como en los tiempos de retención, selectividad y eficacia de las columnas. Así, las fases apolares o de moderada polaridad (Apiezón L, DC-200, SE-30, OV-17, Oronita polibuteno 128, etc.) presentan las ventajas de no producir -- descomposiciones térmicas y de dar valores de retención relativamente bajos frente a los inconvenientes de su escasa selectividad y baja eficacia. Por el contrario, con las fases polares (Carbowax, QF-1), tienen lugar los efectos opuestos: provocan descomposiciones en los compuestos termolábiles y -- tiempos de retención elevados, pero son superiores en eficacia y selectividad. Parece entonces aconsejable la utilización de mezclas de fases apolares y polares con objeto de obtener columnas de polaridad equilibrada, que darían lugar a retenciones intermedias, con separaciones más completas, eficacias superiores y descomposiciones térmicas más pequeñas -- que las producidas por las fases polares.

También tiene un papel importante, en la retención y la eficacia, la carga de fase estacionaria : con cargas elevadas, aumentan las retenciones y disminuyen a medida que la -- carga es menor. Por otra parte, suele ocurrir que las columnas con fuerte carga no son muy estables debido a la pérdida

de fase cuando se opera a temperaturas elevadas.

Es de hacer notar el importante papel que desempeñan la temperatura y el caudal de gas en la consecución de una buena columna cromatográfica: a mayor temperatura de las columnas aumenta el riesgo de descomposición de los productos termolábiles, por lo que a primera vista, parece conveniente — operar a temperaturas bajas, incrementando el caudal de gas para reducir las retenciones a tiempos convenientes. Sin embargo, suele ocurrir que, al aumentar la corriente gaseosa, disminuye la eficacia de las columnas y la respuesta del detector de captura electrónica.

En la tabla III se recoge la composición de las columnas que han dado un mejor resultado (no se han anotado una serie de combinaciones ensayadas cuyos resultados fueron claramente deficientes), expresando sus porcentajes con relación al peso de soporte empleado, asimismo queda recogido el soporte utilizado en cada caso, los parámetros operatorios — empleados y el rendimiento de cada columna en la determinación de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados. Las columnas utilizadas son de vidrio Pirex silanizado (con el fin de minimizar la descomposición de los compuestos termolábiles), en espiral, de 1,7 m de longitud y 3 mm de diámetro interno.

TABLA III.- Condiciones operatorias seleccionadas para la separación de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados por cromatografía gas-líquido.

| <u>Fase estacionaria</u> | <u>Soporte</u> | <u>Temperatura</u> | | | <u>Volt. detc.</u> | <u>Rendimiento</u> | |
|--------------------------------|--------------------------|--------------------|----------|----------|------------------------|--------------------|------------|
| | | <u>C</u> | <u>D</u> | <u>I</u> | | <u>Insec.</u> | <u>PCB</u> |
| DC-200 10 % | Gas Chrom Q 60-100m. | 190 | 200 | 215 | 10 | + | + |
| DC-200 5 % | Chromosorb | 200 | 210 | 215 | 0,5 | ++ | +++ |
| QF-1 7,5 % | W 80-100m. | | | | | | |
| Oronita poli- buteno 128 2% | Chromosorb W 80-100m. | 170 | 195 | 205 | 0,5 | ++ | + |
| QF-1 1,95 % | | | | | | | |
| SE-30 1,2 % | Chromosorb W 80-100m. | 165 | 175 | 190 | 1 | + | ++ |

+: Rendimiento normal; ++: Bueno; +++: Muy bueno.

El comportamiento de las columnas rellenas con fases -- unitarias es el idóneo, en lo que hace referencia a los tiempos de retención, para el análisis cromatográfico ordinario, pero la ineficacia en la separación de pp-DDE - dieldrín las hace poco útiles para el examen cromatográfico de muestras - en las que se sospecha que existen estos insecticidas.

Las columnas rellenas con fases mixtas, por presentar - tiempos de retención más elevados, permiten una mejor separación de los insecticidas organoclorados. Así, una mezcla que contiene los doce insecticidas -o metabolitos- con mayor frecuencia de aparición en los extractos de muestras biológicas (α y γ HCH, heptacloro, heptacloro epóxido, diclorobenzofenona, aldrín, dieldrín, endrín, pp'-DDE, pp'-TDE, pp'-DDT y --op-DDT), inyectada en la columna formada por 5 % de DC-200 y 7,5 % de QF-1, queda resuelta perfectamente en los picos correspondientes a nueve de estos compuestos, produciéndose un solapamiento entre las señales del endrín, pp'-TDE y op-DDT. La misma mezcla inyectada en la columna rellena con 2 % de -Oronita polibuteno 128 y 1,95 % de QF-1, presenta una resolución perfecta en diez de los doce insecticidas, produciéndose un solapamiento entre los picos del heptacloro epóxido y de la diclorobenzofenona. En la figura 8 se reproducen los cromatogramas correspondientes a la inyección de la mezcla -standard en la columna formada por 5 % de DC-200 y 7,5 % de QF-1 (parte superior), y en la columna rellena con 2 % de --Oronita polibuteno 128 y 1,95 % de QF-1 (parte inferior).

El uso combinado de estas columnas se revela como suficiente, en general, para la identificación de los residuos -de insecticidas organoclorados, presentes en una muestra biológica de historial desconocido.

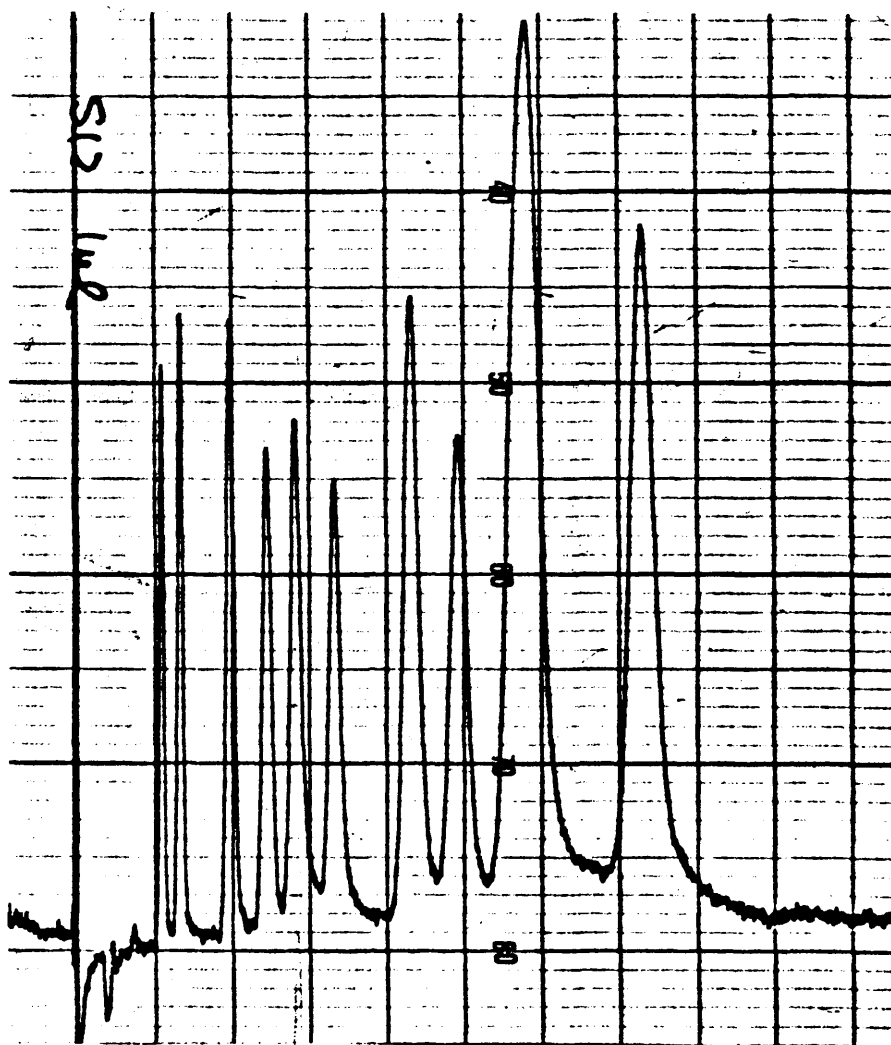
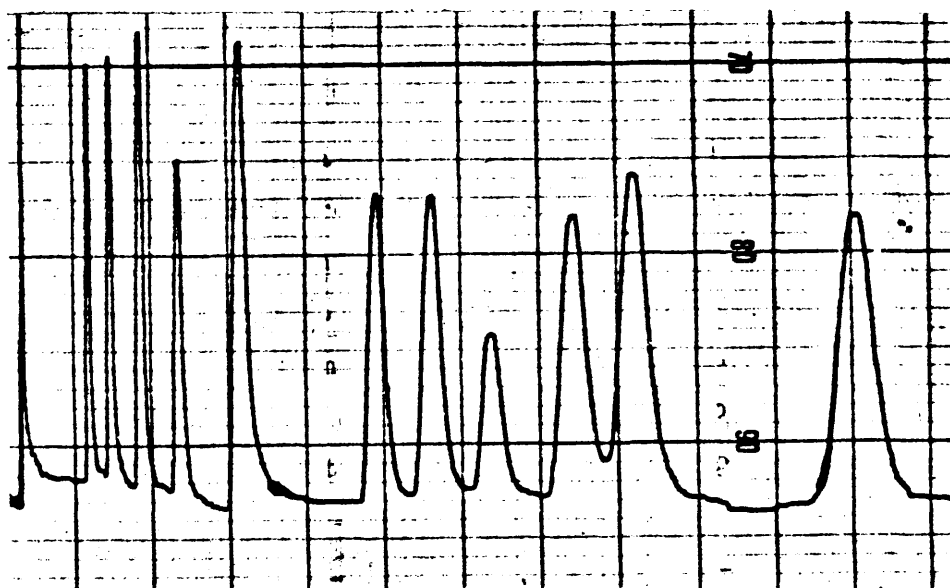


FIGURA 8 .-Cromatogramas correspondientes a la inyección de la mezcla standard en la columna formada por 5 % de DC-200 y 7,5 % de QF-1 (parte superior), y en la columna rellena con 2 % de Oronita polibuteno 128 y 1,95 % de QF-1 (parte inferior). El uso combinado de ambas columnas se revela como suficiente para la identificación de los doce insecticidas organoclorados -o metabolitos-de más amplio uso.



En lo que hace referencia a la caracterización de los bifenilos policlorados, se ha comprobado que las columnas -- que dan un mejor resultado son las rellenas con 1,2 % de SE-30 o con 5 % de DC-200 y 7,5 % de QF-1: la primera tiene la ventaja de dar lugar a tiempos de retención óptimos, pero la resolución --aunque aceptable-- no es completa para algunos picos muy característicos de los bifenilos policlorados; la segunda columna , por presentar tiempos de retención más elevados, permite una más completa separación de las señales de -- los compuestos que forman parte de los bifenilos policlorados. Por esta razón, dicha columna ha sido la más empleada -- en la cuali y cuantificación de los PCB.

4.2.-IDENTIFICACION DE RESIDUOS Y SU DETERMINACION CUANTITATIVA.

Se prepara una mezcla standard de insecticidas organo--clorados formada por α y γ HCH, heptacloro, heptacloro epóxido, diclorobenzofenona, aldrín, dieldrín, endrín, p,p'-DDE, p,p'-TDE, p,p'-DDT y o,p-DDT, todos ellos de pureza cromato--gráfica y en cantidades que oscilan entre 0,09 y 1,15 ng por μ l. Paralelamente, se disponen patrones individuales de cada uno de los componentes de la mezcla a concentraciones aproximadamente iguales. Como patrón para la identificación de bifenilos policlorados, después de ensayar diversos productos

facilitados por diferentes casas comerciales (Clophen A-50 y Clophen A-60 de Bayer y Aroclor 1.254 y Aroclor 1.260 de Monsanto), se ha utilizado el Aroclor 1.260 que, en la mayoría de los casos, coincide fielmente (a veces como se puede apreciar en la figura 9 , de un modo notable), con el tipo de -- contaminación encontrada.

Los extractos problema, concentrados y puros, se inyectan alternadamente con los patrones, realizándose la identificación sobre la base de los tiempos de retención reducidos o bien los relativos al aldrín o a otra señal significativa del cromatograma.

La determinación cuantitativa se realiza por comparación de las áreas de los picos problema con las de los patrones de concentración conocida, procurando siempre establecer proporcionalidades entre superficies de magnitud muy similar a fin de operar dentro de los márgenes de linealidad del detector.

4.3.- CONFIRMACION QUIMICA DE LA IDENTIDAD DE LOS RESIDUOS ENCONTRADOS.

A continuación es necesario confirmar la identidad de los residuos encontrados para que la interpretación del cro-

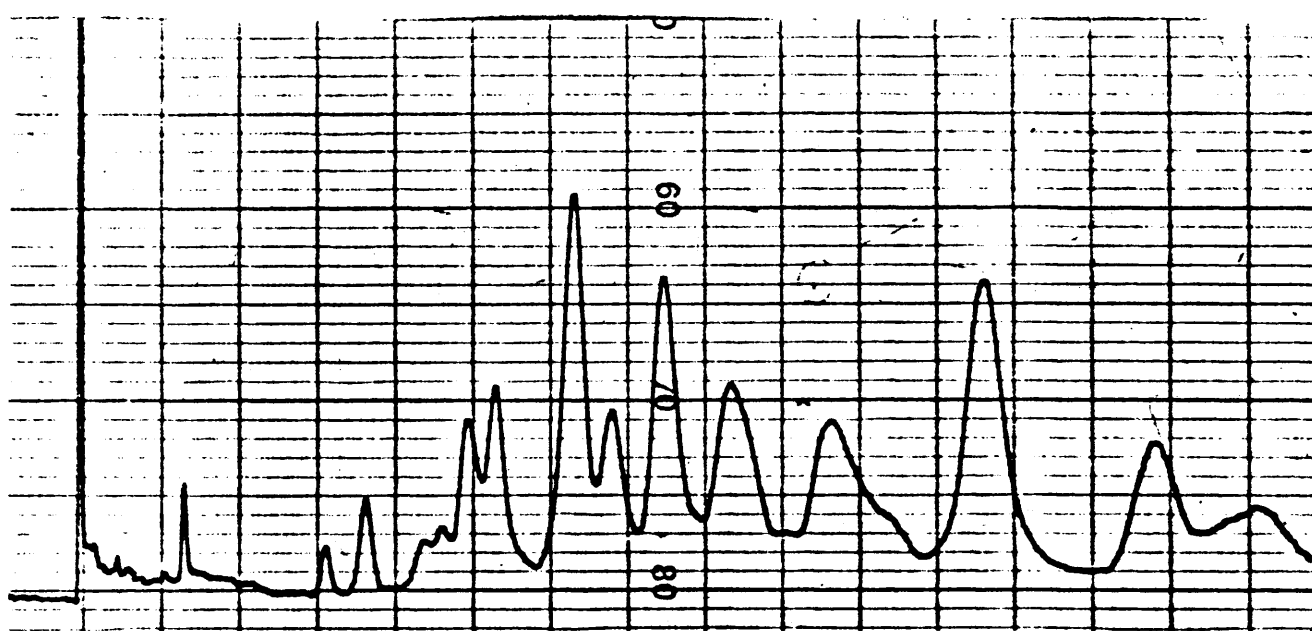
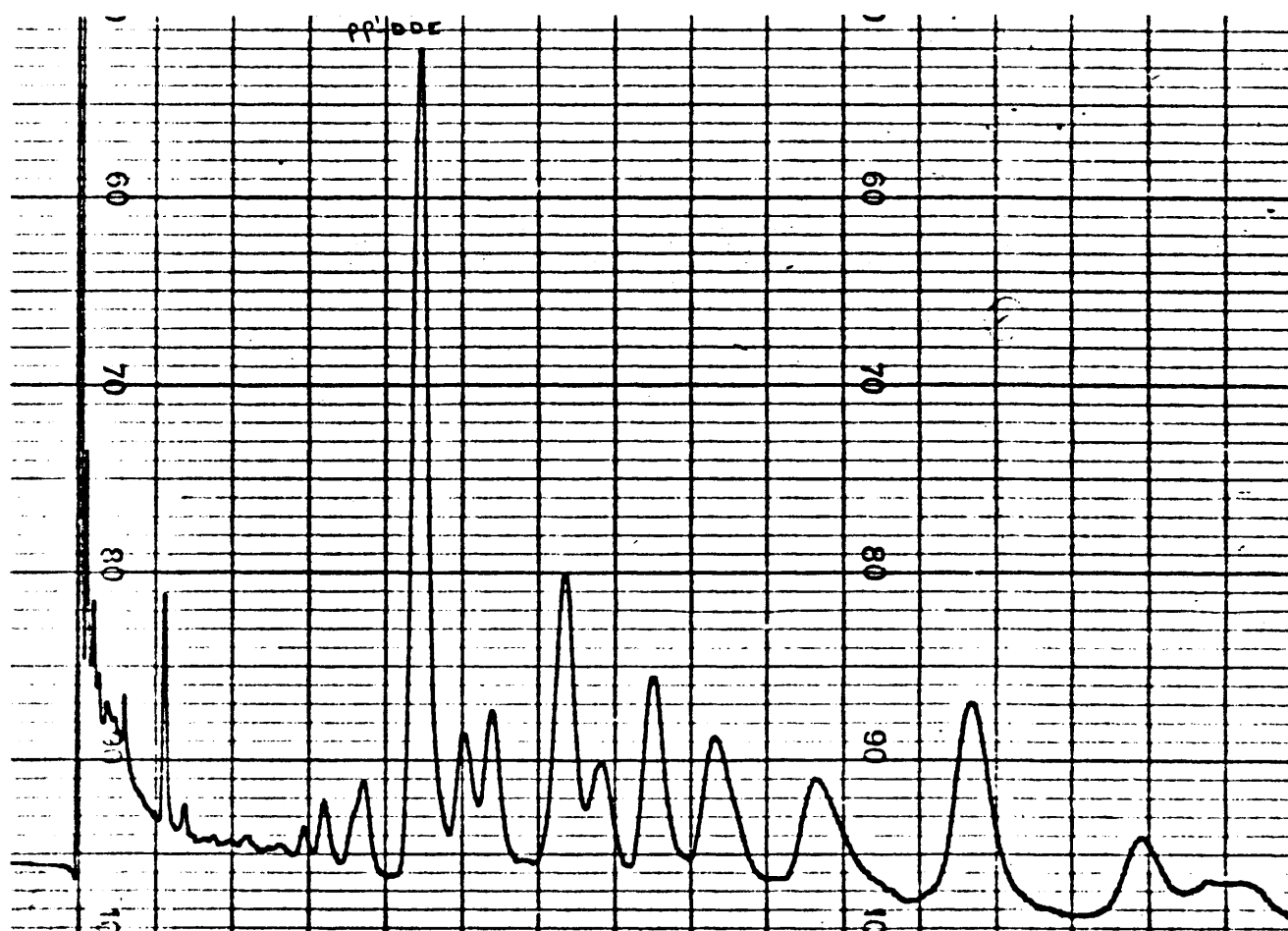


FIGURA 9.- En la parte superior, cromatograma de Aroclor 1.260, patrón empleado para la determinación de los niveles de PCBs. En la parte inferior, cromatograma de un extracto de hígado de pato cuchara (freacción 1), en el que la señal mayoritaria corresponde al p,p'-DDE. Es patente la idoneidad del patrón utilizado.



matograma sea correcta, ya que, aunque las retenciones absolutas o relativas obtenidas del uso combinado de dos columnas cromatográficas es normalmente suficiente, existen productos con polaridades idénticas que pueden eluir juntos, aunque sean compuestos químicos diferentes.

En nuestro caso, se ha confirmado la identidad química de los residuos encontrados en las muestras biológicas, a través de determinadas reacciones que pasamos a describir someramente.

El γ HCH, p,p'-TDE y p,p'-DDT se reconocen de la manera siguiente: una parte alícuota del extracto se trata a 30°C durante unos minutos con una solución de sosa o potasa alcohólica a pH 8. Se separa la fase orgánica, se lava varias veces con agua y se seca con sulfato sódico anhidro. El γ HCH da lugar a derivados insaturados por pérdida de una o más moléculas de ácido clorhídrico, identificables por presentar menores tiempos de retención que el γ HCH original. El p,p'-TDE y el p,p'-DDT son convertidos en sus correspondientes de rivados etilénicos por pérdida de una molécula de ácido clorhídrico. Se da el caso de que al convertirse el p,p'-DDT en su derivado etilénico p,p'-DDE, el pico original correspondiente a este derivado, existente en el extracto primitivo, aumenta considerablemente por el nuevo aporte suministrado

por la transformación química. Con este tratamiento permanecen inalterados el aldrín, dieldrín y bifenilos policlorados.

Los epóxidos ciclodiénicos dieldrín y endrín, fueron -- confirmados sometiendo una parte alícuota del extracto a la acción de un volumen igual de ácido sulfúrico de 90 % y agitando durante cinco minutos a temperatura ambiente. Se separa la fase orgánica, lavando varias veces con agua destilada para eliminar restos ácidos y se seca con sulfato sódico anhidro. Inyectada una parte alícuota en el cromatógrafo gas--líquido, no se detectan los picos correspondientes a los citados epóxidos, pero si los de otros insecticidas y PCBs --- identificados en el primer extracto.

Para la confirmación del α y γ HCH (además del procedi--- miento descrito en la página anterior) y bifenilos policlo-- rados se toma una parte alícuota del extracto de volumen perfectamente conocido, se evapora hasta casi sequedad mediante una corriente de aire seco y el residuo se trata con una mezcla 1:1 de ácido sulfúrico y nítrico concentrados, durante - cinco minutos a 0° C. Se extrae con hexano y se separa la fase orgánica, que se lava varias veces con agua destilada y - finalmente se seca con sulfato sódico anhidro. Se lleva a volumen exacto con un nuevo aporte de hexano y se analizan partes alícuotas en el cromatógrafo gas-líquido, resultando ---

inalterados los picos correspondientes al α y γ HCH y bifenilos policlorados. El resto de los picos de los demás insecticidas desaparecen de su posición original al transformarse en compuestos nitrados de gran tiempo de retención. (Baluja et al 1970).

Por último, se hace necesario constatar la idoneidad de la metodología empleada, para ello se hicieron pruebas de recuperabilidad consistentes en suplementar una muestra, cuyos niveles de contaminación son conocidos, con cantidades también conocidas de insecticidas organoclorados. El rendimiento se puede considerar como bueno, ya que, como queda recogido en la tabla IV, se alcanzan recuperabilidades altas que llegan al 100 % para el caso del p,p'-DDT.

TABLA IV.- Recuperación de insecticidas organoclorados en una muestra de aceite de maíz.

| <u>Insecticidas</u> | <u>Añadidos(ppm)</u> | <u>Recuperados(ppm)</u> | <u>% Recuperación</u> |
|---------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|
| α HCH | 0,047 | 0,041 | 87,23 |
| γ HCH | 0,050 | 0,042 | 84,00 |
| p,p'-DDE | 0,100 | 0,086 | 86,00 |
| p,p'-TDE | 0,210 | 0,174 | 82,85 |
| p,p'-DDT | 0,220 | 0,220 | 100,00 |

P A R T E I I I :

R E S U L T A D O S

Y S U I N T E R P R E T A C I O N

**1.- RESULTADOS OBTENIDOS A LO LARGO DEL CAUCE DEL
RIO GUADALQUIVIR**

1.- RESULTADOS OBTENIDOS A LO LARGO DEL CAUCE DEL RIO -
GUADALQUIVIR.

En el muestreo llevado a cabo en mayo de 1973 se tomaron muestras de agua, materia suspendida en agua, suelo, junco y menta (esta sólo en los puntos en que fué posible su recolección) en las localidades esquematizadas en la figura 4 y recogidas en la tabla V.

En el muestreo efectuado en mayo de 1975 se incluyó un nuevo punto: el de Ubeda, situado entre los de Mogón y Mengíbar, por juzgar que la distancia entre estos era excesiva; - así como por la importancia industrial del triangulo Linares -Baeza-Ubeda. Por otra parte se tomaron muestras de lombriz con objeto de ampliar el espectro de especímenes analizados, abandonándose el estudio de la menta por la dificultad de su recolección.

En las tablas que siguen se recogen -- por orden cronológico -- los resultados cromatográficos obtenidos en las especies analizadas. Estos resultados se expresan siempre en ppm. y se refieren a peso humedo, excepción hecha de los de materia suspendida en agua, suelo, junco y menta que lo son a peso seco.

TABLA V.- Lugar y fecha de recogida de las muestras tomadas en el cauce del río Guadalquivir.

| <u>Localidad</u> | <u>Agua</u> | <u>Mat.</u> <u>Suspen</u> | <u>Suelo</u> | <u>Junco</u> | <u>Menta</u> | <u>Lombriz</u> |
|------------------|-------------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|----------------|
| Mogón | † | † | † - | † - | | - |
| Ubeda | | | - | - | | - |
| Mengíbar | † | † | † - | † - | † | - |
| Andújar | † | † | † - | † - | † | - |
| Montoro | † | † | † - | † - | † | - |
| Alcolea | † | † | † - | † - | † | - |
| Córdoba | † | † | † - | † - | † | - |
| Peñaflor | † | † | † - | † - | † | - |
| Alcalá | † | † | † - | † - | † | - |
| Sevilla | † | † | † - | † - | | - |
| Lebrija | † | † | † - | † - | | - |
| Sanlúcar B. | † | † | † - | † - | | - |

† : Muestra recogida en mayo de 1973. - : Muestra recogida en mayo de 1975.

En las tablas designadas con la letra B se agrupan los insecticidas, según su estructura química afín. Así:

Σ HCH..... α HCH + γ HCH

Σ Ciclodienicos..... Aldrín + Dieldrín

Σ DDT..... pp'DDT + pp'DDE + pp'TDE

Σ Organoclorados..... Comprende la suma de todos los insecticidas organoclorados y de los bifenilos policlorados.

TABLA VI -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos - policlorados, encontrados en muestras de agua recogidas en distintos puntos del cauce del rio Guadalquivir, en mayo de 1973.

| Localidad | α HCH | γ HCH | Dieldrin | pp'DDE | pp'TDE | pp'DDT | PCB |
|-------------|--------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mogón | 0,000008 | 0,000010 | | 0,000031 | 0,000022 | 0,000823 | 0,000561 |
| Mengíbar | 0,000010 | 0,000012 | | 0,000053 | 0,000046 | 0,000832 | 0,000281 |
| Andújar | 0,000090 | 0,000182 | | 0,000100 | 0,000068 | 0,004271 | 0,001321 |
| Montoro | 0,000004 | 0,000007 | | 0,000078 | 0,000052 | 0,000987 | 0,000143 |
| Alcolea | 0,000002 | 0,000008 | 0,000008 | 0,000043 | 0,000037 | 0,001303 | 0,000199 |
| Córdoba | 0,000002 | 0,000004 | 0,000014 | 0,000056 | 0,000010 | 0,008218 | 0,001143 |
| Peñaflor | 0,000080 | 0,000148 | | 0,000277 | 0,000125 | 0,007193 | 0,001056 |
| Alcalá | 0,000068 | 0,000044 | | 0,000029 | 0,000113 | 0,004273 | 0,001006 |
| Sevilla | 0,000049 | 0,000037 | | 0,000436 | 0,000364 | 0,012968 | 0,001131 |
| Lebrija | 0,000035 | 0,000061 | | 0,000065 | 0,000054 | 0,007074 | 0,000997 |
| Sanlúcar B. | 0,000020 | 0,000027 | | 0,000048 | 0,000041 | 0,002101 | 0,000788 |

TABLA VI-B.- Niveles, en ppm, de productos organoclorados reunidos por grupos de estructura afín, encontrados en muestras de agua recogidas en distintos puntos del cauce del rio Guadalquivir, en mayo de 1973.

| Localidad | \leq HCH | \leq Ciclodienicos | \leq DDT | \leq Organoclorado |
|-------------|------------|----------------------|------------|----------------------|
| Mogón | 0,000018 | | 0,000876 | 0,001455 |
| Mengíbar | 0,000022 | | 0,000931 | 0,001234 |
| Andújar | 0,000272 | | 0,004439 | 0,006032 |
| Montoro | 0,000011 | | 0,001117 | 0,001271 |
| Alcolea | 0,000010 | 0,000008 | 0,001383 | 0,001600 |
| Córdoba | 0,000006 | 0,000014 | 0,008284 | 0,009447 |
| Peñaflor | 0,000228 | | 0,007595 | 0,008879 |
| Alcalá | 0,000112 | | 0,004415 | 0,005533 |
| Sevilla | 0,000086 | | 0,013768 | 0,014985 |
| Lebrija | 0,000096 | | 0,007193 | 0,008286 |
| Sanlúcar B. | 0,000047 | | 0,002190 | 0,003025 |

TABLA VII-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en muestras de materia suspendida en agua recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1973.

| <u>Localidad</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Dieldrín</u> | <u>pp'DDE</u> | <u>pp'TDE</u> | <u>pp'DDT</u> | <u>PCB</u> |
|------------------|--------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| Mogón | 0,001 | 0,001 | | 0,060 | | 0,003 | 0,217 |
| Mengíbar | 0,002 | 0,003 | | 0,044 | | 0,005 | 0,201 |
| Andújar | 0,076 | 0,129 | 0,059 | 0,082 | 0,045 | 0,197 | 0,544 |
| Montoro | 0,008 | 0,036 | 0,018 | 0,007 | 0,019 | 0,023 | 0,210 |
| Alcolea | 0,011 | 0,014 | 0,057 | 0,038 | 0,012 | 0,014 | 0,129 |
| Córdoba | 0,005 | 0,029 | 0,111 | 0,074 | 0,044 | 0,184 | 0,983 |
| Peñaflor | 0,006 | 0,034 | 0,070 | 0,044 | 0,037 | 0,053 | 0,129 |
| Alcalá | 0,003 | 0,004 | 0,002 | 0,032 | 0,020 | 0,023 | 0,165 |
| Sevilla | 0,155 | 0,212 | 0,025 | 0,968 | 0,818 | 1,138 | 4,673 |
| Lebrija | 0,006 | 0,015 | 0,005 | 0,144 | 0,072 | 0,169 | 0,645 |
| Sanlúcar B. | 0,003 | 0,007 | 0,004 | 0,070 | 0,028 | 0,028 | 0,166 |

TABLA VII-B.- Niveles, en ppm, de productos organoclorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en muestras de materia suspendida en agua recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1973.

| <u>Localidad</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodienicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Mogón | 0,002 | | 0,063 | 0,282 |
| Mengíbar | 0,005 | | 0,049 | 0,255 |
| Andújar | 0,205 | 0,059 | 0,324 | 1,132 |
| Montoro | 0,044 | 0,018 | 0,049 | 0,321 |
| Alcolea | 0,025 | 0,057 | 0,064 | 0,275 |
| Córdoba | 0,034 | 0,111 | 0,302 | 1,430 |
| Peñaflor | 0,040 | 0,070 | 0,134 | 0,373 |
| Alcalá | 0,007 | 0,002 | 0,075 | 0,249 |
| Sevilla | 0,367 | 0,025 | 2,924 | 7,989 |
| Lebrija | 0,021 | 0,005 | 0,385 | 1,056 |
| Sanlúcar B. | 0,010 | 0,004 | 0,126 | 0,306 |

TABLA VIII-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en muestras de suelo recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1973.

| <u>Localidad</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>pp' DDE</u> | <u>pp' TDE</u> | <u>pp' DDT</u> | <u>PCB</u> |
|------------------|--------------|--------------|----------------|----------------|----------------|------------|
| Mogón | 0,005 | 0,008 | 0,035 | | 0,018 | 0,117 |
| Mengíbar | 0,007 | 0,008 | 0,064 | | 0,030 | 0,080 |
| Andújar | 0,021 | 0,020 | 0,030 | 0,088 | 0,030 | 0,208 |
| Montoro | 0,001 | 0,004 | 0,037 | 0,002 | 0,020 | 0,074 |
| Alcolea | 0,003 | 0,005 | 0,034 | 0,032 | 0,033 | 0,158 |
| Córdoba | 0,002 | 0,006 | 0,027 | 0,034 | 0,053 | 0,779 |
| Peñaflor | 0,006 | 0,009 | 0,015 | 0,013 | 0,025 | 0,089 |
| Alcalá | 0,001 | 0,003 | 0,026 | 0,006 | 0,072 | 0,135 |
| Sevilla | 0,009 | 0,042 | 0,031 | 0,018 | 0,087 | 0,369 |
| Lebrija | 0,014 | 0,015 | 0,044 | 0,020 | 0,074 | 0,207 |
| Sanlúcar B. | 0,003 | 0,006 | 0,042 | 0,016 | 0,064 | 0,179 |

TABLA VIII-B.- Niveles, en ppm, de productos organoclorados reunidos por grupos de estructura afín, encontrados en muestras de suelo recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1973.

| <u>Localidad</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| Mogón | 0,013 | 0,053 | 0,183 |
| Mengíbar | 0,015 | 0,094 | 0,189 |
| Andújar | 0,041 | 0,148 | 0,397 |
| Montoro | 0,005 | 0,059 | 0,138 |
| Alcolea | 0,008 | 0,099 | 0,265 |
| Córdoba | 0,008 | 0,114 | 0,901 |
| Peñaflor | 0,015 | 0,053 | 0,157 |
| Alcalá | 0,004 | 0,104 | 0,243 |
| Sevilla | 0,051 | 0,136 | 0,556 |
| Lebrija | 0,029 | 0,138 | 0,374 |
| Sanlúcar B. | 0,009 | 0,122 | 0,310 |

TABLA IX -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en especies del género *Scirpus* recogidas en -- distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1973.

| <u>Localidad</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Aldrín</u> | <u>pp'DDE</u> | <u>pp'TDE</u> | <u>pp'DDT</u> | <u>PCB</u> |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| Mogón | 0,002 | 0,002 | | 0,034 | | 0,112 | 0,346 |
| Mengíbar | 0,073 | 0,118 | | 0,014 | | 0,078 | 0,234 |
| Andújar | 0,035 | 0,038 | | 0,024 | | 0,121 | 0,600 |
| Montoro | 0,034 | 0,037 | | 0,011 | 0,029 | 0,042 | 0,508 |
| Alcolea | 0,070 | 0,083 | 0,004 | 0,034 | 0,013 | 0,119 | 0,461 |
| Córdoba | 0,063 | 0,075 | 0,004 | 0,057 | 0,021 | 0,108 | 0,475 |
| Peñaflor | 0,032 | 0,037 | 0,006 | 0,015 | 0,020 | 0,051 | 0,396 |
| Alcalá | 0,023 | 0,032 | 0,010 | 0,015 | | 0,132 | 0,423 |
| Sevilla | 0,142 | 0,180 | 0,012 | 0,020 | 0,033 | 0,247 | 0,580 |
| Lebrija | 0,083 | 0,107 | 0,006 | 0,062 | 0,096 | 0,318 | 0,791 |
| Sanlúcar B. | 0,047 | 0,065 | 0,004 | 0,016 | 0,015 | 0,174 | 0,475 |

TABLA IX-B.- Niveles, en ppm, de productos organoclorados reunidos por - grupos de estructura afín, encontrados en especies del género *Scirpus* re - cogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de - 1973.

| <u>Localidad</u> | <u>\leq HCH</u> | <u>\leq Ciclodienicos</u> | <u>\leq DDT</u> | <u>\leq Organoclorados</u> |
|------------------|------------------------------|--|------------------------------|---|
| Mogón | 0,004 | | 0,146 | 0,496 |
| Mengíbar | 0,191 | | 0,092 | 0,517 |
| Andújar | 0,073 | | 0,145 | 0,818 |
| Montoro | 0,071 | | 0,082 | 0,661 |
| Alcolea | 0,153 | 0,004 | 0,166 | 0,784 |
| Córdoba | 0,138 | 0,004 | 0,186 | 0,803 |
| Peñaflor | 0,069 | 0,006 | 0,086 | 0,557 |
| Alcalá | 0,055 | 0,010 | 0,147 | 0,635 |
| Sevilla | 0,322 | 0,012 | 0,300 | 1,214 |
| Lebrija | 0,190 | 0,006 | 0,476 | 1,463 |
| Sanlúcar B. | 0,112 | 0,004 | 0,205 | 0,796 |

TABLA X -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en especies del género *Menta* recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1973.

| <u>Localidad</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>pp'DDE</u> | <u>pp'TDE</u> | <u>pp'DDT</u> | <u>PCB</u> |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| Mengíbar | 0,025 | 0,010 | 0,020 | 0,041 | 0,025 | 0,196 |
| Andújar | 0,071 | 0,075 | 0,047 | 0,060 | 0,558 | 0,287 |
| Montoro | 0,028 | 0,032 | 0,023 | 0,017 | 0,048 | 0,242 |
| Alcolea | 0,033 | 0,036 | 0,034 | 0,011 | 0,057 | 0,272 |
| Córdoba | 0,022 | 0,022 | 0,043 | 0,032 | 0,253 | 0,358 |
| Peñaflor | 0,015 | 0,049 | 0,019 | 0,021 | 0,109 | 0,425 |
| Alcalá | 0,017 | 0,032 | 0,055 | 0,034 | 0,087 | 0,364 |

TABLA X -B.- Niveles, en ppm, de productos organoclorados reunidos por grupos de estructura afín, encontrados en especies del género *Menta* recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1973.

| <u>Localidad</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|
| Mengíbar | 0,035 | 0,086 | 0,317 |
| Andújar | 0,146 | 0,665 | 1,098 |
| Montoro | 0,060 | 0,088 | 0,390 |
| Alcolea | 0,069 | 0,102 | 0,443 |
| Córdoba | 0,044 | 0,328 | 0,730 |
| Peñaflor | 0,064 | 0,149 | 0,638 |
| Alcalá | 0,049 | 0,177 | 0,590 |

TABLA XI -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en muestras de suelo recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1975.

| <u>Localidad</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Dieldrín</u> | <u>pp'DDE</u> | <u>pp'TDE</u> | <u>pp'DDT</u> | <u>PCB</u> |
|------------------|--------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| Mogón | 0,007 | 0,010 | | 0,073 | 0,025 | 0,081 | 0,099 |
| Ubeda | 0,007 | 0,011 | | 0,029 | 0,037 | 0,041 | 0,214 |
| Mengíbar | 0,009 | 0,014 | | 0,044 | 0,041 | 0,020 | 0,225 |
| Andújar | 0,016 | 0,021 | 0,010 | 0,052 | 0,065 | 0,100 | 0,437 |
| Montoro | 0,005 | 0,007 | 0,001 | 0,027 | 0,029 | 0,028 | 0,201 |
| Alcolea | 0,007 | 0,008 | 0,003 | 0,021 | 0,042 | 0,043 | 0,287 |
| Córdoba | 0,014 | 0,016 | 0,005 | 0,049 | 0,069 | 0,113 | 0,622 |
| Peñaflor | 0,004 | 0,007 | 0,003 | 0,015 | 0,017 | 0,016 | 0,174 |
| Alcalá | 0,015 | 0,012 | 0,003 | 0,029 | 0,042 | 0,064 | 0,289 |
| Sevilla | 0,017 | 0,017 | 0,006 | 0,061 | 0,083 | 0,142 | 0,675 |
| Lebrija | 0,005 | 0,007 | | 0,027 | 0,040 | 0,065 | 0,245 |
| Sanlúcar B. | 0,010 | 0,014 | | 0,021 | 0,022 | 0,030 | 0,327 |

TABLA XI -B.- Niveles, en ppm, de productos organoclorados reunidos por grupos de estructura afín, encontrados en muestras de suelo recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1975.

| <u>Localidad</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodienicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Mogón | 0,017 | | 0,179 | 0,295 |
| Ubeda | 0,018 | | 0,107 | 0,339 |
| Mengíbar | 0,023 | | 0,105 | 0,353 |
| Andújar | 0,037 | 0,010 | 0,217 | 0,701 |
| Montoro | 0,012 | 0,001 | 0,084 | 0,298 |
| Alcolea | 0,015 | 0,003 | 0,106 | 0,411 |
| Córdoba | 0,030 | 0,005 | 0,231 | 0,888 |
| Peñaflor | 0,011 | 0,003 | 0,048 | 0,236 |
| Alcalá | 0,027 | 0,003 | 0,135 | 0,454 |
| Sevilla | 0,034 | 0,006 | 0,286 | 1,001 |
| Lebrija | 0,012 | | 0,132 | 0,389 |
| Sanlúcar B. | 0,024 | | 0,073 | 0,424 |

TABLA XII -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en especies del género *Scirpus* recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1975

| <u>Localidad</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Dieldrín</u> | <u>pp'DDE</u> | <u>pp'TDE</u> | <u>pp'DDT</u> | <u>PCB</u> |
|------------------|--------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| Mogón | 0,007 | 0,021 | | 0,087 | 0,111 | 0,143 | 0,398 |
| Ubeda | 0,035 | 0,036 | | 0,101 | 0,089 | 0,021 | 0,543 |
| Mengíbar | 0,042 | 0,054 | | 0,040 | 0,127 | 0,033 | 0,612 |
| Andújar | 0,055 | 0,069 | 0,020 | 0,070 | 0,065 | 0,188 | 0,987 |
| Montoro | 0,014 | 0,019 | 0,001 | 0,017 | 0,025 | 0,099 | 0,599 |
| Alcolea | 0,032 | 0,041 | 0,007 | 0,034 | 0,034 | 0,165 | 0,685 |
| Córdoba | 0,087 | 0,137 | 0,013 | 0,074 | 0,075 | 0,236 | 1,036 |
| Peñaflor | 0,021 | 0,029 | 0,002 | 0,021 | 0,019 | 0,142 | 0,642 |
| Alcalá | 0,047 | 0,055 | 0,004 | 0,056 | 0,041 | 0,200 | 0,624 |
| Sevilla | 0,122 | 0,231 | | 0,069 | 0,077 | 0,315 | 1,412 |
| Lebrija | 0,062 | 0,071 | | 0,047 | 0,051 | 0,214 | 0,652 |
| Sanlúcar B. | 0,053 | 0,069 | | 0,021 | 0,020 | 0,179 | 0,634 |

TABLA XII -B.- Niveles, en ppm, de productos organoclorados reunidos por grupos de estructura afín, encontrados en especies del género --- *Scirpus* recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1975.

| <u>Localidad</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Mogón | 0,028 | | 0,341 | 0,767 |
| Ubeda | 0,071 | | 0,211 | 0,825 |
| Mengíbar | 0,096 | | 0,200 | 0,908 |
| Andújar | 0,124 | 0,020 | 0,323 | 1,454 |
| Montoro | 0,033 | 0,001 | 0,141 | 0,774 |
| Alcolea | 0,073 | 0,007 | 0,233 | 0,998 |
| Córdoba | 0,224 | 0,013 | 0,385 | 1,658 |
| Peñaflor | 0,050 | 0,002 | 0,182 | 0,876 |
| Alcalá | 0,102 | 0,004 | 0,297 | 1,027 |
| Sevilla | 0,353 | | 0,461 | 2,226 |
| Lebrija | 0,133 | | 0,312 | 1,097 |
| Sanlúcar B. | 0,122 | | 0,220 | 0,976 |

TABLA XIII-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en especies del género *Lumbricus* recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1975.

| <u>Localidad</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Dieldrín</u> | <u>pp'DDE</u> | <u>pp'TDE</u> | <u>pp'DDT</u> | <u>PCB</u> |
|------------------|--------------|--------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| Mogón | 0,017 | 0,034 | | 0,141 | 0,139 | 0,484 | 0,404 |
| Ubeda | 0,018 | 0,020 | | 0,041 | 0,062 | 0,074 | 1,033 |
| Mengíbar | 0,047 | 0,018 | | 0,057 | 0,133 | 0,034 | 1,185 |
| Andújar | 0,030 | 0,018 | 0,062 | 0,085 | 0,110 | 0,184 | 1,554 |
| Montoro | 0,014 | 0,025 | 0,019 | 0,087 | 0,238 | 0,081 | 0,799 |
| Alcolea | 0,022 | 0,027 | | 0,326 | 0,295 | 0,276 | 0,776 |
| Córdoba | 0,014 | 0,014 | | 0,172 | 0,155 | 0,130 | 1,449 |
| Peñaflor | 0,007 | 0,008 | | 0,110 | 0,281 | 0,148 | 0,819 |
| Alcalá | 0,021 | 0,063 | | 0,286 | 0,311 | 0,615 | 0,491 |
| Sevilla | 0,020 | 0,025 | | 0,136 | 0,277 | 0,696 | 1,622 |
| Lebrija | 0,007 | 0,010 | | 0,079 | 0,087 | 0,181 | 0,974 |
| Sanlúcar B. | 0,004 | 0,012 | | 0,034 | 0,040 | 0,068 | 0,902 |

TABLA XIII-B.- Niveles, en ppm, de productos organoclorados reunidos por grupos de estructura afín, encontrados en especies del género *Lumbricus* recogidas en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir, en mayo de 1975.

| <u>Localidad</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodienicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Mogón | 0,051 | | 0,764 | 1,219 |
| Ubeda | 0,038 | | 0,177 | 1,248 |
| Mengíbar | 0,065 | | 0,224 | 1,474 |
| Andújar | 0,048 | 0,062 | 0,379 | 2,043 |
| Montoro | 0,039 | 0,019 | 0,406 | 1,263 |
| Alcolea | 0,049 | | 0,897 | 1,722 |
| Córdoba | 0,028 | | 0,457 | 1,934 |
| Peñaflor | 0,015 | | 0,539 | 1,373 |
| Alcalá | 0,084 | | 1,226 | 1,801 |
| Sevilla | 0,045 | | 1,109 | 2,816 |
| Lebrija | 0,017 | | 0,347 | 1,338 |
| Sanlúcar B. | 0,016 | | 0,142 | 1,060 |

TABLA XIV.- Relaciones de Bioconcentración de lombriz, junco y menta deducidos de los valores hallados en distintos puntos del cauce del río Guadalquivir.

| | INSECTICIDAS | | | | | | PCB | | | | | | ΣORGANOCOLORADOS | | | | | |
|-----------|--------------|------|------|------|------|----|-----|------|------|------|------|----|------------------|------|------|------|------|----|
| | L/S | | J/S | | M/S | | L/S | | J/S | | M/S | | L/S | | J/S | | M/S | |
| | 73 | 75 | 73 | 75 | 73 | 75 | 73 | 75 | 73 | 75 | 73 | 75 | 73 | 75 | 73 | 75 | 73 | 75 |
| Mogón | -- | 4,15 | 2,27 | 1,88 | -- | -- | -- | 4,08 | 2,95 | 4,02 | -- | -- | -- | 4,13 | 2,71 | 2,60 | -- | -- |
| Ubeda | -- | 1,75 | -- | 2,25 | -- | -- | -- | 4,82 | -- | 2,53 | -- | -- | -- | 3,68 | -- | 2,43 | -- | -- |
| Mengíbar | -- | 2,25 | 2,59 | 2,31 | 1,11 | -- | -- | 5,26 | 2,92 | 2,72 | 2,45 | -- | -- | 4,17 | 2,73 | 2,57 | 1,67 | -- |
| Andújar | -- | 1,85 | 1,15 | 1,76 | 4,29 | -- | -- | 3,55 | 2,88 | 2,25 | 1,37 | -- | -- | 2,91 | 2,06 | 2,07 | 2,76 | -- |
| Montoro | -- | 4,78 | 2,39 | 1,80 | 2,31 | -- | -- | 3,97 | 6,86 | 2,98 | 3,27 | -- | -- | 4,23 | 4,78 | 2,59 | 2,82 | -- |
| Alcolea | -- | 7,62 | 3,01 | 2,52 | 1,59 | -- | -- | 2,70 | 2,91 | 2,38 | 1,72 | -- | -- | 4,18 | 2,95 | 2,42 | 1,67 | -- |
| Córdoba | -- | 1,82 | 2,68 | 2,33 | 3,04 | -- | -- | 2,32 | 0,60 | 1,66 | 0,46 | -- | -- | 2,17 | 0,89 | 1,86 | 0,81 | -- |
| Peñaflor | -- | 8,93 | 2,36 | 3,77 | 3,13 | -- | -- | 4,70 | 4,44 | 3,68 | 4,77 | -- | -- | 5,81 | 3,54 | 3,71 | 4,06 | -- |
| Alcalá | -- | 7,85 | 1,96 | 2,44 | 2,09 | -- | -- | 1,69 | 3,13 | 2,15 | 2,69 | -- | -- | 3,96 | 2,61 | 2,26 | 2,42 | -- |
| Sevilla | -- | 3,53 | 3,39 | 2,49 | -- | -- | -- | 2,46 | 1,57 | 2,09 | -- | -- | -- | 2,81 | 2,18 | 2,22 | -- | -- |
| Lebrija | -- | 2,52 | 4,02 | 3,09 | -- | -- | -- | 3,97 | 3,82 | 2,66 | -- | -- | -- | 3,43 | 3,91 | 2,82 | -- | -- |
| Sanlúcar | -- | 1,62 | 2,45 | 3,52 | -- | -- | -- | 2,75 | 2,65 | 1,93 | -- | -- | -- | 2,50 | 2,56 | 2,30 | -- | -- |
| \bar{X} | -- | 4,05 | 2,57 | 2,51 | 2,50 | -- | -- | 3,52 | 3,15 | 2,58 | 2,39 | -- | -- | 3,66 | 2,81 | 2,48 | 2,31 | -- |

S = Suelo, L = Lombriz, J = Junco, M = Menta

En las tablas VI a X se recogen los resultados obtenidos en el muestreo llevado a cabo en mayo de 1973, y en las XI, XII y XIII los correspondientes al efectuado en mayo de 1975. El examen de estos datos revela una primera consideración: la existencia de contaminación por compuestos clorados a lo largo del cauce del río Guadalquivir. Esta afirmación está basada en el hecho de que la totalidad de las muestras -- tanto bióticas como abióticas -- analizadas presentan una variada gama de productos organoclorados, cuyas magnitudes son holgadamente detectables con la metodología empleada. Dado que las muestras examinadas forman parte de los elementos abióticos que soportan los ecosistemas fluviales y de los primeros eslabones de las cadenas tróficas que se asientan en el área geográfica del Guadalquivir, no es aventurado afirmar que los siguientes eslabones de dichas cadenas tróficas se encuentren, asimismo, afectados por la existencia de niveles residuales organoclorados presumiblemente más elevados -- en virtud del fenómeno de la magnificación biológica -- que los que se han encontrado en los sustratos estudiados.

Esta magnificación biológica se pone ya claramente de manifiesto al observar las relaciones de bioconcentración (recogidas en la tabla XIV) correspondientes a las -

muestras analizadas y que podemos encuadrar como sopor--
tes abióticos y nivel productor, dentro de la generali--
dad de una red alimenticia. Así, en el año 1973 y asig--
nando arbitrariamente el valor 1 a la media de la totali--
dad de productos organoclorados detectados en el suelo,
se constata que este valor resulta multiplicado por 2,31
y 2,81 al acceder al nivel productor, según se conside--
ren especies de Menta o Scirpus. Secundariamente, de los
datos obtenidos se desprende que de las dos especies ve--
getales analizadas, el junco presenta una mayor capaci--
dad de acumulación de productos clorados que la menta, -
coincidiendo en ello con la idea apuntada por Voigt ---
(1971) para los compuestos fenólicos.

En 1975, y asignando arbitrariamente el valor 1 a -
los niveles medios correspondientes a la totalidad de --
productos organoclorados encontrados en el suelo, se ad--
vierte un incremento de 2,48 veces al pasar al nivel re--
presentado por los juncos y de 3,66 al hacerlo al de las
lombrices.

El amplio espectro de contaminantes detectados se -
puede desdoblar por su origen en agrícolas e industria--
les, y aunque es difícil evaluar los efectos que de for--
ma concreta ejercen sobre los ecosistemas, es indudable

que su sola presencia incide sobre el flujo de energía -- de dichos ecosistemas. Los contaminantes de origen agrícola están representados por los insecticidas organoclorados, dentro de los cuales el grupo de los ciclodienicos -- los más tóxicos -- es el que presenta unos niveles de menor significación a la vez que una presencia -- más irregular. Mucho más constantes en su aparición son los hexaclorociclohexanos, siendo sus niveles también de escasa consideración, si bien más elevados que los anteriores. Por último, el grupo de los diclorodifeniletanos se encuentra presente en todas las muestras analizadas, lo que unido al hecho de presentar los niveles más significativos, hace suponer que el proceso de inserción en los ecosistemas sea más eficaz que en los casos anteriores o bien que su consumo sea más elevado. En lo que respecta a los contaminantes de origen industrial, los -- PCBs constituyen la fracción mayoritaria del total de -- productos clorados encontrados en las muestras analizadas. Esta importancia cuantitativa no va acompañada de -- una cualitativa, al presentar estos compuestos una toxicidad menor que la de los grupos anteriormente considerados.

El examen de las figuras 10 y 11 -- en las que en abscisas se disponen los distintos puntos de muestreo y en --

FIGURA 10.- Evolución, a lo largo del cauce del río Guadalquivir, de los niveles totales de contaminantes organoclorados detectados en las muestras recogidas en mayo de 1973.

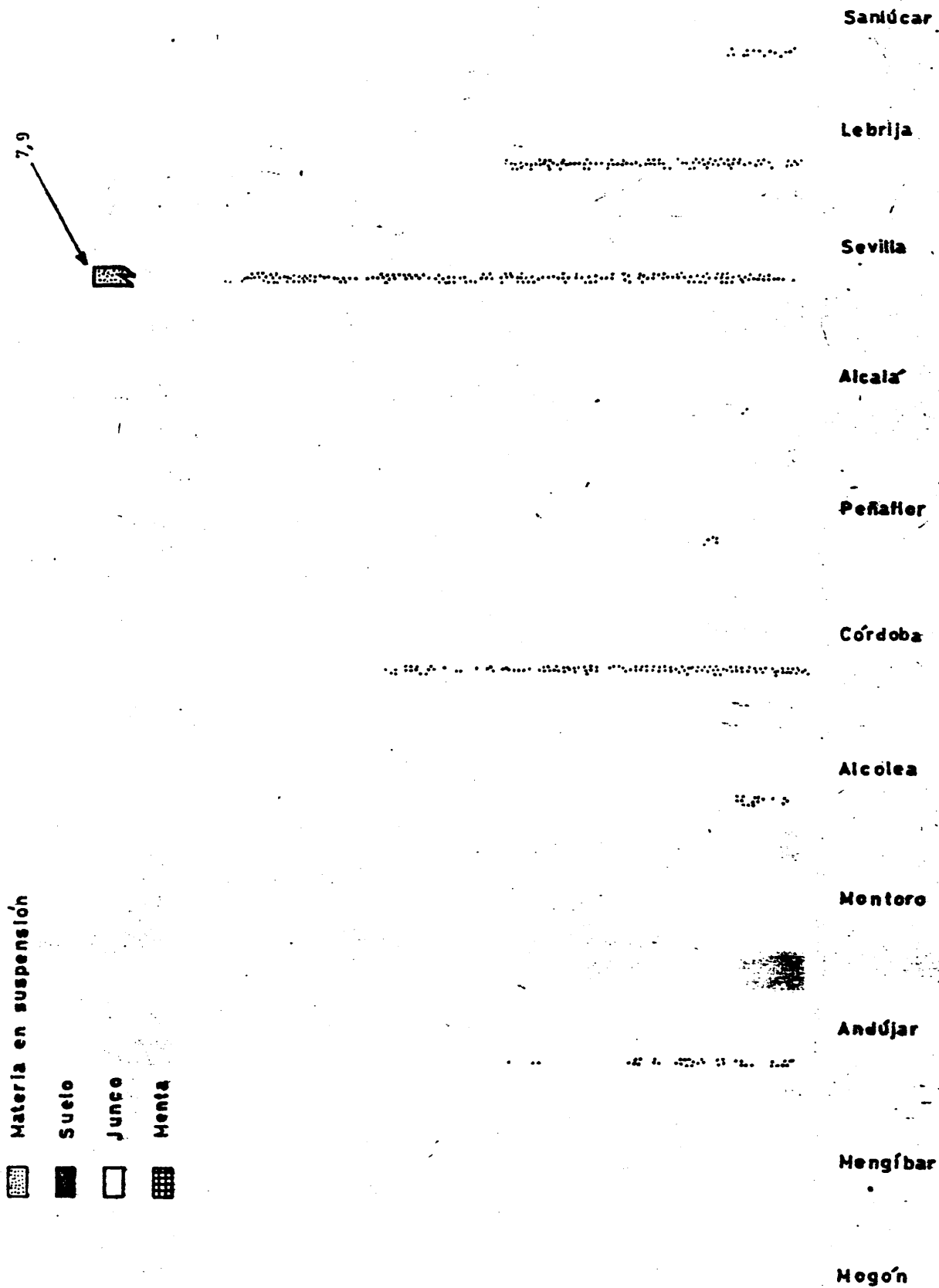


FIGURA 11.- Evolución, a lo largo del cauce del río Guadalquivir, de los niveles totales de contaminantes organoclorados detectados en las --- muestras recogidas en mayo de 1975.

Suelo
Junco
Lembriz

2

1

Sanlúcar

Lebrija

Sevilla

Alcalá

Peñaflor

Córdoba

Alcolea

Montoro

Andújar

Mérida

Ubeda

Mogón

ordenadas la cantidad total de productos organoclorados correspondientes a ese punto -- permite constatar un fenómeno que se repite sistemáticamente en los distintos sustratos analizados a lo largo de los dos muestreos realizados, y que consiste en la elevación de los niveles totales de compuestos clorados en aquellas zonas en que se asientan núcleos urbano-industriales de importancia, como son Andújar, Córdoba y Sevilla, donde los valores hallados son los máximos; este incremento está básicamente representado por la brusca elevación de los niveles de PCBs, mientras que en los insecticidas organoclorados la tasa de crecimiento es menor. Una vez rebasados estos puntos, los niveles totales vuelven a disminuir hasta estabilizarse en unos valores que prácticamente se mantienen constantes desde el primer punto de muestreo, más cercano al nacimiento, hasta la desembocadura del río. Cabe explicar esta disminución de niveles, fundamentalmente, como un proceso de dilución debido a la desembocadura en el río Guadalquivir de afluentes de caudal relevante, una vez rebasadas estas ciudades (Andújar --> río Montoro, Córdoba --> río Genil, Sevilla --> río Guadamar) y en menor escala a consecuencia de posibles procesos de transformación físico-químico-biológicos.

La existencia de esta contaminación crónica por com

puestos orgánicos polihalogenados es indudable que afecta a un área que debería ser virgen en este aspecto, como es la de la Reserva Biológica de Doñana; dada la dependencia hídrica de la Reserva respecto de las zonas adyacentes, es lógico pensar que su futuro se encuentra estrechamente ligado a las actividades agro-industriales - que se desarrollen en las zonas vecinas. Asimismo, parece indudable que la llegada de residuos clorados al área costera próxima a la desembocadura del río, ha de influir sobre los ecosistemas que en ella se asientan, aunque esta influencia ha de ser menor que en el caso anterior al no existir la dependencia hídrica y si el factor de dilución.

La realización de dos muestreos, correspondientes a los años de 1973 y 1975 y en los mismos puntos, nos ha permitido cuantificar la evolución de la contaminación por productos clorados en el área estudiada. Esta evolución se traduce -- en los sustratos en los que la comparación puede ser hecha: suelo y junco -- en un aumento de los niveles globales de contaminantes. Así, en el caso del suelo dichos niveles (que corresponden a la totalidad de compuestos organoclorados encontrados) se incrementaron en 1,42 veces, mientras que en el caso de los juncos el factor de multiplicación fue de 1,43.

**2.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA RESERVA BIOLOGICA
DE DOÑANA**

2.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LA RESERVA BIOLOGICA DE DOÑANA.

Durante el mes de mayo de 1972, se llevó a cabo un primer muestreo en el Coto de Doñana, en el que se tomaron sustratos abióticos y especies que forman parte de una cadena alimenticia de la zona, a tal fin se recogieron muestras de agua, materia suspendida en agua, algas (*Chara* sp.), zoo-----plancton, carpa (*Cyprinus carpio*), larvas de insectos carnívoros (Ditíscidos y Odonatos) y garzas imperiales (*Ardea purpurea*), cuyas relaciones tróficas quedan esquematizadas en la figura 14.

Es preciso indicar que de las carpas se hicieron seis grupos de diez ejemplares cada uno, cuyos parámetros biológicos se expresan a continuación:

| <u>Grupos</u> | <u>Peso medio(g)</u> | <u>Longitud media(cm)</u> |
|---------------|----------------------|---------------------------|
| 1 | 2,83 | 5,90 |
| 2 | 3,56 | 6,24 |
| 3 | 2,48 | 5,69 |
| 4 | 3,40 | 6,53 |
| 5 | 3,32 | 5,44 |
| 6 | 3,21 | 6,10 |

De las garzas imperiales se tomaron submuestras individuales de músculo de vuelo, músculo de pata e hígado, excep-

to en el caso de la garza 5 de la que no se tomó músculo de vuelo, ya que por tratarse de un ejemplar joven prácticamente no existía. Los encéfalos, riñones y gónadas de las cinco garzas, debido a su pequeño tamaño fueron tratados conjuntamente. A continuación se expresan los parámetros biológicos de las cinco garzas imperiales estudiadas:

| <u>Garza</u> | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> |
|--------------|----------------|-------------|
| 1 | 594,6 | M |
| 2 | 614,9 | M |
| 3 | 532,7 | M |
| 4 | 351,7 | H |
| 5 | 286,8 | M |

En el mes de marzo de 1973 se realizó un segundo muestreo, capturándose ejemplares de ánsar común, pato cuchara, ánade silbón, cerceta común, aguja colinegra, archibebe común y gaviota argétea, con las siguientes características biológicas:

| <u>Ansar</u> | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> | Se tomaron submuestras in- |
|--------------|----------------|-------------|---------------------------------|
| 1 | 3394 | M | dividuales de músculo e hígado, |
| 2 | 2594 | M | mientras que con las de riñón, |
| 3 | 2934 | H | encéfalo, tejido adiposo y góna |
| 4 | 3348 | M | das se hicieron grupos en fun-- |
| 5 | 3155 | H | |
| 6 | 2458 | H | |

ción del sexo.

| <u>P. cuchara</u> | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> | Se tomaron submues--- |
|-------------------|----------------|-------------|----------------------------|
| 1 | 670 | M | tras individuales de múscu |
| 2 | 570 | M | lo e hígado, mientras que |
| 3 | 552 | M | las de riñón, encéfalo, co |
| 4 | 652 | M | razón y gónadas se agrupa- |
| 5 | 502 | H | ron en función del sexo. |
| 6 | 566 | H | |
| 7 | 553 | H | |
| 8 | 574 | H | |

En el ejemplar 5 no pudo tomarse el encéfalo por haber sido destruido por disparo.

| <u>A. silbón</u> | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> | Se tomaron submuestras |
|------------------|----------------|-------------|------------------------------|
| 1 | 728,5 | M | individuales de músculo e - |
| 2 | 715,0 | M | hígado, mientras que las de |
| 3 | 781,7 | M | riñón, encéfalo, tejido adi |
| 4 | 750,0 | M | posos y gónadas se agruparon |
| 5 | 742,4 | H | en función del sexo. |
| 6 | 765,1 | H | |
| 7 | 797,3 | H | |
| 8 | 734,2 | H | |

| <u>Cerceta</u> | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> | Se tomaron submuestras - |
|----------------|----------------|-------------|--------------------------------|
| 1 | 346,5 | M | individuales de músculo e hi- |
| 2 | 402,3 | M | gado, mientras que las de ri- |
| 3 | 327,1 | M | ñón, encéfalo y gónadas se -- |
| 4 | 321,0 | H | agruparon en función del sexo. |
| 5 | 311,3 | H | |
| 6 | 293,7 | H | |

| <u>Archibebe</u> | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> | Se tomaron submuestras |
|------------------|----------------|-------------|-----------------------------|
| 1 | 69,3 | H | individuales de músculo e - |
| 2 | 132,5 | H | hígado, mientras que las de |

riñón, encéfalo y tejido adiposo se agruparon en función del sexo.

| <u>Aguja</u> | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> | Se tomaron submuestras in- |
|--------------|----------------|-------------|---------------------------------|
| 1 | 306,5 | H | dividuales de músculo e hígado, |
| 2 | 286,6 | H | mientras que las de riñón y en- |
| 3 | 328,4 | H | céfalo se agruparon en función |
| 4 | 264,8 | M | del sexo. |
| 5 | 320,8 | M | |
| 6 | 372,0 | M | |

| <u>Gaviota</u> | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> | Se tomaron submuestras |
|----------------|----------------|-------------|--|
| 1 | 197,5 | H | individuales de músculo e hí- |
| 2 | 199,8 | H | gado, mientras que las de ri- |
| 3 | 190,5 | M | ñón, encéfalo y tejido adipo- |
| 4 | 208,6 | M | so se agruparon en función -- |
| 5 | 200,0 | M | del sexo, siendo las gónadas de todos los ejemplares trata-- |
| 6 | 372,0 | M | das conjuntamente. |

En septiembre de 1973 se llevó a cabo un tercer muestreo en el que fueron recogidos ejemplares muertos de aves - cuyos parámetros biológicos se esquematizan a continuación:

| | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> | De todos estos -- |
|------------------|----------------|-------------|------------------------|
| Anade rabudo | 421,4 | M | ejemplares se analiza- |
| Gaviota argénteo | 309,2 | - | ron submuestras de mús |
| Garza imperial | 334,8 | H | culo, hígado, riñón y |
| Archibebe común | 124,9 | M | encéfalo. |

| | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> | <u>Se tomaron submue</u> |
|----------------|----------------|-------------|-------------------------------------|
| Pato cuchara 1 | 376,3 | H | tras individuales de -- |
| " " 2 | 395,2 | M | músculo e hígado, mien- |
| " " 3 | 447,1 | M | tras que las de riñón y |
| Anade real 1 | 819,5 | M | encéfalo, de todos los |
| " " 2 | 610,6 | H | ejemplares de cada espe |
| " " 3 | 664,9 | H | cie, fueron tratadas conjuntamente. |

En junio de 1974 se efectuò una cuarta toma de muestras capturándose los ejemplares cuyos parámetros biológicos fueron:

| | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> | <u>Se tomaron sub---</u> |
|------------------|----------------|-------------|--------------------------|
| Garza imperial 1 | 460,4 | H | muestras individuales |
| " " 2 | 514,7 | H | de músculo, hígado, ri |
| | | | ñón y encéfalo. |

| | <u>Peso(g)</u> | <u>Sexo</u> | <u>Se tomaron sub-</u> |
|--------------------|----------------|-------------|--|
| Garcilla bueyera 1 | 291,5 | M | muestras individua-- |
| " " 2 | 289,2 | M | les de hígado, múscu |
| Anade real 1 | 690,8 | H | lo y encéfalo, mien- |
| " " 2 | 785,7 | H | tras que fueron tra- |
| | | | tados conjuntamente los riñones y el tejido adiposo de los - |
| | | | ánades reales y los riñones y las gónadas de las garcillas - |
| | | | bueyeras. |

Paralelamente a estos muestreos se llevaron a cabo otros en los que se recogieron huevos de distintas especies de aves, así, en mayo de 1972 se tomaron de garza imperial (1), pato porrón (3) y focha común (1). En mayo de 1973 de pato porrón (4), pato cuchara (3), águila imperial (5), canastera (5), --avoceta (1), zampullín (2), charrancito (8) y charrán (7) y -- en mayo de 1974 de águila imperial (1).

A continuación se exponen de forma tabulada y por orden cronológico la totalidad de los resultados cromatográficos obtenidos en el estudio de las muestras.

En todas las tablas que siguen, los niveles de contaminantes se refieren a peso fresco y se expresan en ppm., lo mismo que cuando se dan valores globales correspondientes a grupos de contaminantes reunidos por su estructura química. Así:

| | |
|------------------------------|--|
| Σ HCH..... | α HCH + γ HCH. |
| Σ Ciclodiénicos..... | Aldrín + Dieldrín + Heptacloro + Heptacloro epóxido. |
| Σ DDT..... | pp'DDT + op DDT + pp'DDE + pp'TDE |
| Σ Organoclorados..... | Incluye la suma de todos los insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados. |

TABLA XV -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en las muestras -consideradas individualmente y recogidas en el Coto de Doñana en mayo de 1972- que forman parte de una cadena trófica.

| <u>Muestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Hept.</u> | <u>Aldrin</u> | <u>Diel.</u> | <u>pDDE</u> | <u>pTDE</u> | <u>pDDT</u> | <u>opDDT</u> | <u>PCB</u> |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|------------|
| Agua | Interf. S | | | | | | | | | |
| Materia en suspensión | " | " | | | | 1,212 | | 0,0002 | | Detec |
| Suelo | " | " | | | | 0,020 | | Detec | | 8,518 |
| Algas 1 | 0,104 | 0,328 | | | | 0,015 | | 0,046 | | Detec |
| " 2 | 0,094 | 0,462 | | | | 0,006 | | 0,045 | | 0,107 |
| Zooplanton | 1,011 | 5,265 | | | | 0,134 | | 0,166 | | 0,079 |
| Carpa grande | 0,008 | 0,008 | | | | 0,071 | 0,014 | 0,009 | | 0,633 |
| Carpa pequeña 1 | 0,007 | 0,043 | | | 0,017 | 0,026 | | 0,040 | | 0,040 |
| " 2 | 0,006 | 0,027 | | | 0,004 | 0,042 | | 0,162 | | 0,448 |
| " 3 | 0,005 | 0,011 | | | 0,023 | 0,043 | | 0,119 | | 1,362 |
| " 4 | 0,010 | 0,009 | | | 0,034 | 0,053 | | 0,860 | | 0,187 |
| " 5 | 0,006 | 0,011 | | | 0,037 | 0,037 | | 0,141 | | 0,117 |
| " 6 | 0,017 | 0,059 | | | 0,027 | 0,048 | | 0,051 | | 0,040 |
| Odonatos | 0,190 | 0,226 | | | 5,393 | | | | 1,082 | 0,098 |
| Ditíscidos | 0,077 | 0,371 | | | | 0,034 | | | | 3,866 |
| G. imperial 1 m. vuelo | 0,002 | 0,020 | 0,003 | Detec | | 0,183 | 0,030 | 0,064 | | 0,173 |
| " 2 | 0,002 | 0,012 | 0,004 | 0,002 | 0,005 | 0,175 | 0,029 | 0,038 | | 0,257 |
| " 3 | 0,062 | 0,069 | 0,002 | Detec | Detec | 0,160 | 0,059 | 0,047 | | 0,255 |
| " 4 | 0,014 | 0,023 | 0,016 | Detec | 0,030 | 0,527 | 0,008 | 0,075 | | 0,219 |
| | | | | | | | | | | 0,973 |

| <u>Muestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Hept.</u> | <u>Aldrín</u> | <u>Diel.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>opDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| G. imperial l m. pata | 0,005 | 0,016 | 0,002 | | 0,003 | 0,126 | 0,013 | 0,035 | | 0,210 |
| " 2 | 0,007 | 0,013 | 0,006 | Detec | 0,004 | 0,151 | 0,013 | 0,081 | | 0,368 |
| " 3 | 0,056 | 0,066 | 0,007 | Detec | 0,005 | 0,173 | 0,019 | 0,038 | | 0,436 |
| " 4 | 0,005 | 0,017 | 0,016 | 0,014 | Detec | 0,107 | 0,086 | 0,016 | | 0,148 |
| " 5 | 0,003 | 0,003 | 0,001 | Detec | 0,002 | 0,585 | 0,010 | 0,138 | | 2,132 |
| " 1 hígado | Detec | 0,002 | | | | 0,102 | 0,005 | 0,011 | | 0,104 |
| " 2 | 0,001 | 0,006 | 0,001 | | | 0,095 | 0,006 | 0,026 | | 0,169 |
| " 3 | 0,018 | 0,044 | 0,002 | | | 0,105 | 0,058 | 0,033 | | 0,167 |
| " 4 | 0,007 | 0,013 | 0,022 | | | 0,209 | 0,015 | 0,053 | | 0,473 |
| " 5 | 0,003 | 0,015 | 0,004 | | | 0,324 | 0,026 | 0,058 | | 0,721 |
| " riñón | 0,043 | 0,044 | 0,018 | | | 0,227 | 0,038 | 0,066 | | 0,376 |
| " encéfalo | 0,031 | 0,044 | 0,013 | | | 0,189 | 0,024 | 0,035 | | 0,247 |
| " gónada | 0,106 | 0,106 | | | | 0,283 | 0,019 | 0,090 | | 0,593 |

En las muestras de agua, materia en suspensión y suelo no fue posible calcular los niveles de α HCH y γ HCH por existir una interferencia con Azufre.

Detec.= a niveles menores de 0,001 ppm.

LA -B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en las muestras recogidas en el Coto de Doñana en mayo de 1972 y que forman parte de una cadena trófica.

| <u>Muestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Hept.</u> | <u>Aldrin</u> | <u>Diel.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>opDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Agua | Interf. S | | | | | | | | | |
| Materia en suspensión | " | " | | | | 1,213 | | 0,0002 | | Detec |
| Suelo | " | " | | | | 0,020 | | Detec | | 8,518 |
| Algas | 0,099 | 0,395 | | | | 0,010 | | 0,046 | | Detec |
| Zooplanton | 1,011 | 5,265 | | | | 0,134 | | 0,166 | | 0,093 |
| Carpa grande | 0,008 | 0,008 | 0,005 | | | 0,071 | 0,014 | 0,009 | | 0,633 |
| Carpa pequeña | 0,008 | 0,027 | | | 0,023 | 0,041 | | 0,229 | | 0,040 |
| Odonatos | 0,190 | 0,226 | | | 5,393 | | | | 11,082 | 0,375 |
| Ditíscidos | 0,077 | 0,371 | | | 0,034 | | | | | 3,866 |
| G. imperial m. vuelo | 0,020 | 0,031 | 0,006 | Detec | 0,007 | 0,261 | 0,031 | 0,056 | | 0,173 |
| " m. pata | 0,015 | 0,023 | 0,006 | 0,003 | 0,003 | 0,228 | 0,028 | 0,061 | | 0,426 |
| " hígado | 0,006 | 0,016 | 0,006 | | | 0,167 | 0,022 | 0,036 | | 0,659 |
| " riñón | 0,043 | 0,044 | 0,018 | | | 0,227 | 0,038 | 0,066 | | 0,397 |
| " encéfalo | 0,031 | 0,044 | 0,013 | | | 0,189 | 0,024 | 0,035 | | 0,366 |
| " gónada | 0,106 | 0,106 | | | | 0,283 | 0,019 | 0,090 | | 0,247 |
| | | | | | | | | | | 0,593 |

En las muestras de agua, materia en suspensión y suelo, no fue posible calcular los niveles de α HCH y γ HCH por existir una interferencia con Azufre.

Detec.= niveles menores de 0,001 ppm.

TABLA XV -C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en las muestras recogidas en el Coto de Doñana en mayo de 1972 y que forman parte de una cadena trófica.

| <u>Muestra</u> | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ Ciclodiénicos</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|------------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Agua | | | 0,0002 | 0,0002 |
| Materia en suspensión | | | 2,400 | 10,918 |
| Suelo | | | 0,020 | 0,020 |
| Algas 1 | 0,432 | | 0,061 | 0,600 |
| " 2 | 0,556 | | 0,051 | 0,686 |
| Zooplankton | 6,276 | | 0,300 | 7,209 |
| Carpa grande | 0,016 | 0,005 | 0,094 | 0,155 |
| Carpa pequeña 1 | 0,050 | 0,017 | 0,066 | 0,581 |
| " " 2 | 0,033 | 0,004 | 0,204 | 1,603 |
| " " 3 | 0,016 | 0,023 | 0,162 | 0,388 |
| " " 4 | 0,019 | 0,034 | 0,913 | 1,083 |
| " " 5 | 0,017 | 0,037 | 0,178 | 0,272 |
| " " 6 | 0,076 | 0,027 | 0,099 | 0,300 |
| Odonatos | 0,416 | 5,393 | 1,082 | 10,757 |
| Ditíscidos | 0,448 | | 0,034 | 0,655 |
| G. imperial 1 m. vuelo | 0,022 | 0,003 | 0,277 | 0,559 |
| " 2 " | 0,014 | 0,011 | 0,242 | 0,522 |
| " 3 " | 0,131 | 0,002 | 0,266 | 0,618 |
| " 4 " | 0,037 | 0,046 | 0,610 | 1,666 |
| " 1 m.pata | 0,021 | 0,005 | 0,174 | 0,410 |
| " 2 " | 0,020 | 0,010 | 0,245 | 0,643 |
| " 3 " | 0,122 | 0,012 | 0,230 | 0,800 |
| " 4 " | 0,022 | 0,030 | 0,209 | 0,409 |
| " 5 " | 0,006 | 0,003 | 0,733 | 2,874 |

TABLA XV -C.- (Continuación).

| <u>Muestra</u> | | | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodienicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|----------------|---|----------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| G. imperial | 1 | hígado | 0,002 | | 0,118 | 0,224 |
| " | 2 | " | 0,007 | 0,001 | 0,127 | 0,304 |
| " | 3 | " | 0,062 | 0,002 | 0,196 | 0,427 |
| " | 4 | " | 0,020 | 0,022 | 0,277 | 0,792 |
| " | 5 | " | 0,018 | 0,004 | 0,408 | 1,151 |
| " | | riñón | 0,087 | 0,018 | 0,331 | 0,812 |
| " | | encéfalo | 0,075 | 0,013 | 0,248 | 0,583 |
| " | | gónada | 0,212 | | 0,392 | 1,197 |

TABLA XV -D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en muestras recogidas en el Coto de Doñana en mayo de 1972 y que forman parte de una cadena trófica.

| <u>Muestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|-----------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Agua | | | 0,0002 | 0,0002 |
| Materia en suspensión | | | 2,400 | 10,918 |
| Suelo | | | 0,020 | 0,020 |
| Algas | 0,494 | | 0,156 | 0,643 |
| Zooplankton | 6,276 | | 0,300 | 7,209 |
| Carpa grande | 0,016 | 0,005 | 0,094 | 0,155 |
| Carpa pequeña | 0,035 | 0,023 | 0,270 | 0,703 |
| Odonatos | 0,416 | 5,393 | 1,082 | 10,757 |
| Ditíscidos | 0,448 | | 0,034 | 0,655 |
| G. imperial m. vuelo | 0,051 | 0,013 | 0,348 | 0,838 |
| " m. pata | 0,038 | 0,012 | 0,317 | 1,026 |
| " hígado | 0,022 | 0,006 | 0,225 | 0,580 |
| " riñón | 0,087 | 0,018 | 0,331 | 0,812 |
| " encéfalo | 0,075 | 0,013 | 0,248 | 0,583 |
| " gónada | 0,212 | | 0,392 | 1,197 |

TABLA XVI-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de pato cuchara (*Anas clypeata*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973. y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| P. cuchara 1 hígado | 0,024 | 0,059 | | 0,070 | 0,008 | 0,052 | 0,198 |
| " 2 " | 0,034 | 0,122 | 0,020 | 0,137 | 0,014 | 0,004 | 0,556 |
| " 3 " | 0,027 | 0,122 | 0,002 | 0,190 | 0,020 | 0,023 | 0,482 |
| " 4 " | 0,018 | 0,045 | | 0,104 | 0,040 | 0,070 | 1,397 |
| " 5 " | 0,012 | 0,027 | | 0,494 | 0,116 | 0,027 | 0,872 |
| " 6 " | 0,022 | 0,046 | | 0,444 | 0,061 | 0,674 | 1,558 |
| " 7 " | 0,005 | 0,013 | | 0,085 | 0,014 | 0,022 | 1,187 |
| " 8 " | 0,036 | 0,084 | | 0,488 | 0,215 | 0,137 | 0,388 |
| " 1 músculo | 0,013 | 0,052 | | 0,090 | 0,008 | 0,021 | 0,307 |
| " 2 " | 0,017 | 0,032 | 0,021 | 0,483 | 0,016 | 0,034 | 1,227 |
| " 3 " | 0,018 | 0,112 | 0,021 | 0,370 | 0,060 | 0,021 | 0,977 |
| " 4 " | 0,013 | 0,032 | | 0,142 | 0,038 | 0,160 | 0,753 |
| " 5 " | 0,016 | 0,033 | 0,008 | 0,352 | 0,184 | 0,024 | 0,984 |
| " 6 " | 0,024 | 0,049 | | 0,358 | 0,054 | 0,103 | 1,132 |
| " 7 " | 0,023 | 0,041 | | 0,225 | 0,060 | 0,072 | 1,700 |
| " 8 " | 0,048 | 0,099 | | 0,319 | 0,190 | 0,024 | 0,354 |
| " ≤ riñón ♀ | 0,102 | 0,301 | | 0,568 | 0,143 | 0,153 | 1,125 |
| " ≤ " ♂ | 0,065 | 0,214 | | 0,146 | 0,031 | 0,042 | 0,721 |
| " ≤ encéfalo ♀ | 0,007 | 0,050 | | 0,094 | 0,015 | 0,119 | 0,629 |
| " ≤ " ♂ | 0,045 | 0,090 | | 0,063 | 0,006 | 0,026 | 0,346 |
| " ≤ gónadas ♀ | 0,147 | 0,263 | | 0,816 | 0,136 | 0,534 | 2,931 |
| " ≤ " ♂ | 3,609 | 4,786 | | 0,804 | 1,014 | 13,288 | 15,772 |
| " ≤ corazón ♀ | 0,057 | 0,190 | | 0,756 | 0,167 | 0,200 | 1,691 |
| " ≤ " ♂ | 0,042 | 0,194 | | 0,531 | 0,057 | 0,087 | 0,907 |

TABLA XVI -B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de pato cuchara (*Anas clypeata*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| P. cuchara hígado | 0,022 | 0,065 | 0,003 | 0,252 | 0,061 | 0,126 | 0,830 |
| " músculo | 0,022 | 0,056 | 0,006 | 0,292 | 0,076 | 0,058 | 0,929 |
| " riñón | 0,083 | 0,257 | | 0,357 | 0,087 | 0,097 | 0,923 |
| " encéfalo | 0,026 | 0,070 | | 0,079 | 0,010 | 0,073 | 0,487 |
| " gónadas | 1,878 | 2,525 | | 0,810 | 0,575 | 6,911 | 9,351 |
| " corazón | 0,049 | 0,192 | | 0,643 | 0,112 | 0,143 | 1,299 |

TABLA XVI -C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de pato cuchara (*Anas clypeata*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodienicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|---------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| P. cuchara 1 hígado | 0,083 | | 0,130 | 0,411 |
| " 2 " | 0,156 | 0,020 | 0,155 | 0,887 |
| " 3 " | 0,149 | 0,002 | 0,233 | 0,866 |
| " 4 " | 0,063 | | 0,214 | 1,674 |
| " 5 " | 0,039 | | 0,637 | 1,548 |
| " 6 " | 0,068 | | 1,179 | 2,811 |
| " 7 " | 0,018 | | 0,121 | 1,326 |
| " 8 " | 0,120 | | 0,840 | 1,348 |
| " 1 músculo | 0,065 | | 0,119 | 0,491 |
| " 2 " | 0,049 | 0,021 | 0,533 | 1,830 |
| " 3 " | 0,130 | 0,021 | 0,451 | 1,579 |
| " 4 " | 0,045 | | 0,340 | 1,138 |

TABLA XVI -C.- (Continuación).

| <u>Submuestra</u> | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ Ciclodiénicos</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|----------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| P. cuchara 5 músculo | 0,049 | 0,008 | 0,560 | 1,601 |
| " 6 " | 0,073 | | 0,515 | 1,720 |
| " 7 " | 0,064 | | 0,357 | 2,121 |
| " 8 " | 0,147 | | 0,533 | 1,034 |
| " ≤ riñón ♀ | 0,403 | | 0,864 | 2,392 |
| " ≤ " ♂ | 0,279 | | 0,219 | 1,219 |
| " ≤ encéfalo ♀ | 0,057 | | 0,228 | 0,914 |
| " ≤ " ♂ | 0,135 | | 0,095 | 0,536 |
| " ≤ gónadas ♀ | 0,410 | | 1,486 | 4,827 |
| " ≤ " ♂ | 8,395 | | 15,106 | 39,273 |
| " ≤ corazón ♀ | 0,247 | | 1,123 | 3,061 |
| " ≤ " ♂ | 0,236 | | 0,675 | 1,818 |

TABLA XVI -D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de pato cuchara (*Anas clypeata*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ Ciclodiénicos</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|-------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| P. cuchara hígado | 0,087 | 0,003 | 0,439 | 1,359 |
| " músculo | 0,078 | 0,006 | 0,426 | 1,439 |
| " riñón | 0,340 | | 0,541 | 1,804 |
| " encéfalo | 0,096 | | 0,062 | 0,745 |
| " gónadas | 4,403 | | 8,296 | 22,050 |
| " corazón | 0,241 | | 0,898 | 2,438 |

TABLA XVII-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de cerceta común (*Anas crecca*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Cerceta 1 hígado | 0,034 | 0,155 | 0,020 | 0,630 | 0,030 | 0,033 | 0,878 |
| " 2 " | 0,012 | 0,120 | 0,022 | 0,255 | 0,046 | 0,036 | 1,070 |
| " 3 " | 0,043 | 0,405 | 0,018 | 1,281 | 0,050 | 0,050 | 0,585 |
| " 4 " | 0,032 | 0,087 | 0,021 | 0,215 | 0,021 | 0,060 | 1,705 |
| " 5 " | 0,036 | 0,257 | 0,024 | 0,930 | 0,036 | 0,074 | 1,294 |
| " 6 " | 0,018 | 0,420 | 0,012 | 1,392 | 0,081 | 0,043 | 1,127 |
| " 1 músculo | 0,020 | 0,098 | 0,013 | 0,285 | 0,027 | 0,028 | 0,522 |
| " 2 " | 0,015 | 0,052 | 0,010 | 0,117 | 0,030 | 0,029 | 0,425 |
| " 3 " | 0,010 | 0,050 | 0,008 | 0,113 | 0,010 | 0,020 | 0,410 |
| " 4 " | 0,012 | 0,063 | 0,007 | 0,333 | 0,012 | 0,021 | 0,446 |
| " 5 " | 0,016 | 0,213 | 0,009 | 0,743 | 0,027 | 0,029 | 0,494 |
| " 6 " | 0,016 | 0,203 | 0,009 | 0,655 | 0,029 | 0,029 | 0,678 |
| " ≤ riñón ♀ | 0,037 | 0,168 | 0,014 | 0,429 | 0,023 | 0,037 | 0,613 |
| " ≤ " ♂ | 0,030 | 0,134 | 0,016 | 0,379 | 0,018 | 0,042 | 0,594 |
| " ≤ encéfalo ♀ | 0,024 | 0,123 | 0,012 | 0,837 | | 0,108 | 0,736 |
| " ≤ " ♂ | 0,025 | 0,094 | 0,014 | 0,306 | | 0,542 | 0,908 |
| " ≤ gónadas ♀ | 0,256 | 0,269 | | 2,361 | 0,122 | 0,371 | 2,810 |
| " ≤ " ♂ | 0,031 | 0,116 | | 1,039 | | 0,413 | 3,003 |

TABLA XVII-B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de cerceta común ---- (*Anas crecca*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Cerceta hígado | 0,029 | 0,241 | 0,019 | 0,784 | 0,044 | 0,049 | 1,110 |
| " músculo | 0,015 | 0,113 | 0,009 | 0,374 | 0,023 | 0,026 | 0,496 |
| " riñón | 0,033 | 0,151 | 0,015 | 0,404 | 0,021 | 0,040 | 0,603 |
| " encéfalo | 0,025 | 0,108 | 0,013 | 0,571 | | 0,325 | 0,822 |
| " gónadas | 0,143 | 0,193 | | 1,700 | 0,061 | 0,392 | 2,906 |

TABLA XVII-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de cerceta común (*Anas crecca*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ Ciclodienicos</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|-------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Cerceta 1 hígado | 0,189 | 0,020 | 0,693 | 1,780 |
| " 2 " | 0,132 | 0,022 | 0,337 | 1,561 |
| " 3 " | 0,448 | 0,018 | 1,381 | 2,432 |
| " 4 " | 0,119 | 0,021 | 0,296 | 2,141 |
| " 5 " | 0,293 | 0,024 | 1,040 | 2,651 |
| " 6 " | 0,438 | 0,012 | 1,516 | 3,093 |
| " 1 músculo | 0,118 | 0,013 | 0,340 | 0,993 |
| " 2 " | 0,067 | 0,010 | 0,176 | 0,678 |
| " 3 " | 0,060 | 0,008 | 0,143 | 0,621 |
| " 4 " | 0,075 | 0,007 | 0,366 | 0,894 |
| " 5 " | 0,229 | 0,009 | 0,799 | 1,531 |
| " 6 " | 0,219 | 0,009 | 0,713 | 1,619 |
| " ≤ riñón ♀ | 0,205 | 0,014 | 0,489 | 1,321 |
| " ≤ " ♂ | 0,164 | 0,016 | 0,439 | 1,213 |
| " ≤ encéfalo ♀ | 0,147 | 0,012 | 0,945 | 1,840 |
| " ≤ " ♂ | 0,119 | 0,014 | 0,848 | 1,889 |
| " ≤ gónadas ♀ | 0,525 | | 2,854 | 6,189 |
| " ≤ " ♂ | 0,147 | | 1,452 | 4,602 |

TABLA XVII-D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de cerceta común (*Anas crecca*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ Ciclodienicos</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|-------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Cerceta hígado | 0,270 | 0,019 | 0,877 | 2,276 |
| " músculo | 0,128 | 0,009 | 0,423 | 1,056 |
| " riñón | 0,184 | 0,015 | 0,465 | 1,267 |
| " encéfalo | 0,133 | 0,013 | 0,896 | 1,864 |
| " gónadas | 0,336 | | 2,153 | 5,395 |

TABLA XVIII -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados encontrados en submuestras de aguja colinegra (Limosa - limosa) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Aguja C.1 hígado | 0,007 | 0,014 | 0,001 | 0,089 | 0,022 | 0,057 | 0,629 |
| " 2 " | 0,010 | 0,014 | 0,007 | 0,101 | 0,034 | 0,061 | 0,614 |
| " 3 " | 0,014 | 0,017 | 0,006 | 0,094 | 0,027 | 0,072 | 0,743 |
| " 4 " | 0,007 | 0,011 | 0,002 | 0,079 | 0,014 | 0,052 | 0,601 |
| " 5 " | 0,007 | 0,009 | 0,005 | 0,065 | 0,014 | 0,057 | 0,494 |
| " 6 " | 0,006 | 0,009 | 0,005 | 0,059 | 0,012 | 0,050 | 0,503 |
| " 1 músculo | 0,005 | 0,012 | 0,003 | 0,072 | 0,019 | 0,049 | 0,600 |
| " 2 " | 0,009 | 0,014 | 0,005 | 0,100 | 0,029 | 0,057 | 0,524 |
| " 3 " | 0,009 | 0,014 | 0,005 | 0,081 | 0,021 | 0,059 | 0,574 |
| " 4 " | 0,004 | 0,009 | 0,002 | 0,071 | 0,011 | 0,044 | 0,590 |
| " 5 " | 0,005 | 0,009 | 0,004 | 0,062 | 0,013 | 0,051 | 0,521 |
| " 6 " | 0,004 | 0,010 | 0,003 | 0,054 | 0,010 | 0,047 | 0,399 |
| " ≤ ♀ riñón | 0,009 | 0,014 | | 0,079 | 0,003 | 0,024 | 0,623 |
| " ≤ ♂ " | 0,007 | 0,015 | | 0,089 | 0,013 | 0,036 | 0,601 |
| " ≤ ♀ encéfalo | 0,003 | 0,008 | 0,024 | 0,077 | 0,015 | 0,041 | 0,421 |
| " ≤ ♂ " | 0,002 | 0,008 | | 0,061 | 0,007 | 0,031 | 0,327 |

TABLA XVIII-B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados encontrados en submuestras de aguja colinegra (*Limosa limosa*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Aguja C. hígado | 0,009 | 0,012 | 0,004 | 0,081 | 0,021 | 0,058 | 0,598 |
| " músculo | 0,006 | 0,011 | 0,004 | 0,073 | 0,017 | 0,051 | 0,535 |
| " riñón | 0,008 | 0,014 | | 0,084 | 0,008 | 0,030 | 0,612 |
| " encéfalo | 0,003 | 0,008 | 0,012 | 0,069 | 0,011 | 0,036 | 0,374 |

TABLA XVIII-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de aguja colinegra (*Limosa limosa*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodienicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|--------------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Aguja colinegra 1 hígado | 0,021 | 0,001 | 0,168 | 0,819 |
| " " 2 " | 0,024 | 0,007 | 0,196 | 0,841 |
| " " 3 " | 0,031 | 0,006 | 0,193 | 0,973 |
| " " 4 " | 0,018 | 0,002 | 0,145 | 0,766 |
| " " 5 " | 0,016 | 0,005 | 0,136 | 0,651 |
| " " 6 " | 0,015 | 0,005 | 0,121 | 0,644 |
| " " 1 músculo | 0,017 | 0,003 | 0,140 | 0,760 |
| " " 2 " | 0,023 | 0,005 | 0,186 | 0,738 |
| " " 3 " | 0,023 | 0,005 | 0,161 | 0,763 |
| " " 4 " | 0,013 | 0,002 | 0,126 | 0,731 |
| " " 5 " | 0,014 | 0,004 | 0,126 | 0,655 |
| " " 6 " | 0,014 | 0,003 | 0,111 | 0,527 |

TABLA XVIII -C.- (Continuación).

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|---------------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Aguja colinegra Σ ♀ riñón | 0,023 | | 0,106 | 0,752 |
| " " Σ ♂ " " | 0,022 | | 0,138 | 0,761 |
| " " Σ ♀ encéfalo | 0,011 | 0,024 | 0,133 | 0,589 |
| " " Σ ♂ " " | 0,010 | | 0,099 | 0,436 |

TABLA XVIII -D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de aguja colinegra (Limosa limosa) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|------------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Aguja colinegra hígado | 0,021 | 0,004 | 0,160 | 0,783 |
| " " músculo | 0,017 | 0,004 | 0,141 | 0,697 |
| " " riñón | 0,022 | | 0,122 | 0,756 |
| " " encéfalo | 0,011 | 0,012 | 0,166 | 0,513 |

TABLA XIX -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de archibebe común (*Tringa totanus*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>póDDE</u> | <u>póTDE</u> | <u>póDDT</u> | <u>PCB</u> |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Archibebe común 1 hígado | 0,124 | 0,402 | 0,144 | 0,035 | 2,702 | 1,749 |
| " " 2 " | 0,134 | 0,380 | 0,242 | 0,062 | 3,702 | 1,842 |
| " " 1 músculo | 0,086 | 0,784 | 0,036 | 0,014 | 1,236 | 0,462 |
| " " 2 " | 0,062 | 0,826 | 0,022 | 0,009 | 1,001 | 0,608 |
| " " \leq riñón | 0,020 | 0,024 | 0,116 | 0,052 | 0,727 | 2,622 |
| " " \leq encéfalo | 0,032 | 0,081 | 0,072 | 0,024 | 0,166 | 0,980 |
| " " \leq t. adiposo | 0,281 | 0,346 | 0,568 | 0,121 | 0,900 | 1,796 |

TABLA XIX -B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de archibebe común -- (*Tringa totanus*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>póDDE</u> | <u>póTDE</u> | <u>póDDT</u> | <u>PCB</u> |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Archibebe común hígado | 0,129 | 0,396 | 0,178 | 0,048 | 3,206 | 1,796 |
| " " músculo | 0,074 | 0,805 | 0,029 | 0,011 | 1,119 | 0,535 |
| " " riñón | 0,020 | 0,024 | 0,116 | 0,052 | 0,727 | 2,622 |
| " " encéfalo | 0,032 | 0,081 | 0,072 | 0,024 | 0,166 | 0,980 |
| " " t. adiposo | 0,281 | 0,346 | 0,568 | 0,121 | 0,900 | 1,796 |

TABLA XIX -C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de archibebe común (*Tringa totanus*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|--------------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| Archibebe común 1 hígado | 0,536 | 2,859 | 5,144 |
| " " 2 " | 0,514 | 4,006 | 6,362 |
| " " 1 músculo | 0,870 | 1,286 | 2,618 |
| " " 2 " | 0,888 | 1,032 | 2,528 |
| " " Σ riñón | 0,044 | 0,895 | 3,561 |
| " " Σ encéfalo | 0,113 | 0,262 | 1,355 |
| " " Σ t. adiposo | 0,627 | 1,589 | 4,012 |

TABLA XIX -D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de archibebe común (*Tringa totanus*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|------------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| Archibebe común hígado | 0,525 | 3,432 | 5,753 |
| " " músculo | 0,879 | 1,159 | 2,573 |
| " " riñón | 0,044 | 0,895 | 3,561 |
| " " encéfalo | 0,113 | 0,262 | 1,355 |
| " " t. adiposo | 0,627 | 1,589 | 4,012 |

TABLA XX -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de gaviota argénteaa (*Larus argentatus*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>αHCH</u> | <u>δ HCH</u> | <u>Hep. ep.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Gaviota 1 hígado | 0,077 | 0,121 | 0,139 | 3,560 | 0,648 | 0,056 | 1,760 |
| " 2 " | 0,022 | 0,020 | 0,020 | 0,366 | 0,230 | 0,070 | 1,820 |
| " 3 " | 0,212 | 0,340 | 0,080 | 7,032 | 0,370 | 0,028 | 2,545 |
| " 4 " | 0,058 | 0,075 | 0,269 | 2,230 | 0,269 | 0,160 | 2,637 |
| " 5 " | 0,025 | 0,031 | 0,039 | 2,799 | 0,010 | 0,036 | 1,721 |
| " 6 " | 0,175 | 0,100 | 0,103 | 5,002 | 0,245 | 0,188 | 2,564 |
| " 1 músculo | 0,120 | 0,163 | 0,240 | 7,983 | 1,341 | 0,211 | 2,175 |
| " 2 " | 0,023 | 0,128 | 0,012 | 0,512 | 0,112 | 0,085 | 1,147 |
| " 3 " | 0,090 | 0,145 | 0,056 | 5,777 | 0,183 | 0,060 | 2,096 |
| " 4 " | 0,051 | 0,065 | 0,170 | 2,245 | 0,290 | 0,094 | 2,524 |
| " 5 " | 0,059 | 0,085 | 0,066 | 4,693 | 0,027 | 0,032 | 1,532 |
| " 6 " | 0,111 | 0,088 | 0,069 | 5,574 | 0,200 | 0,079 | 2,352 |
| " Σ riñón ♀ | 0,056 | 0,051 | 0,070 | 2,820 | 0,072 | 0,090 | 2,204 |
| " Σ " ♂ | 0,065 | 0,081 | 0,067 | 2,206 | 0,193 | 0,111 | 1,178 |
| " Σ encéfalo ♀ | 0,098 | 0,107 | 0,072 | 2,143 | 0,274 | 0,079 | 2,378 |
| " Σ " ♂ | 0,077 | 0,093 | 0,053 | 1,277 | 0,398 | 0,046 | 1,984 |
| " Σ t. adiposo ♀ | 3,189 | 1,593 | 0,922 | 20,517 | 2,574 | 0,674 | 7,542 |
| " Σ " ♂ | 1,877 | 2,113 | 0,473 | 15,211 | 0,998 | 0,467 | 6,333 |
| " Σ gónadas ♂ y ♀ | 0,364 | 0,366 | 0,281 | 9,365 | 0,401 | 0,823 | 10,748 |



TABLA XX -B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de gaviota argénteo - (Larus argentatus) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Hep.ep.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Gaviota hígado | 0,095 | 0,114 | 0,108 | 3,498 | 0,295 | 0,090 | 2,175 |
| " músculo | 0,176 | 0,112 | 0,102 | 4,464 | 0,358 | 0,094 | 1,971 |
| " riñón | 0,061 | 0,066 | 0,068 | 2,513 | 0,132 | 0,101 | 1,691 |
| " encéfalo | 0,087 | 0,100 | 0,063 | 1,710 | 0,336 | 0,063 | 2,181 |
| " t. adiposo | 2,533 | 1,853 | 0,697 | 17,864 | 1,786 | 0,571 | 6,937 |
| " gónadas | 0,364 | 0,366 | 0,281 | 9,365 | 0,401 | 0,823 | 10,748 |

TABLA XX -C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de gaviota argénteo (Larus argentatus) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodienicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|-------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Gaviota 1 hígado | 0,198 | 0,139 | 4,264 | 6,361 |
| " 2 " | 0,042 | 0,020 | 0,666 | 2,548 |
| " 3 " | 0,552 | 0,080 | 7,430 | 10,607 |
| " 4 " | 0,133 | 0,269 | 2,659 | 5,698 |
| " 5 " | 0,056 | 0,039 | 2,845 | 4,661 |
| " 6 " | 0,675 | 0,103 | 5,435 | 8,377 |
| " 1 músculo | 0,283 | 0,240 | 9,535 | 12,333 |
| " 2 " | 0,151 | 0,012 | 0,709 | 2,019 |
| " 3 " | 0,235 | 0,056 | 6,020 | 8,407 |

TABLA XX -C.- (Continuación).

| <u>Submuestras</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiélicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|--------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|---|
| Gaviota 4 músculo | 0,116 | 0,170 | 2,629 | 5,439 |
| " 5 " | 0,144 | 0,166 | 4,752 | 6,494 |
| " 6 " | 0,198 | 0,069 | 5,853 | 8,472 |
| " Σ riñón ♀ | 0,107 | 0,070 | 2,982 | 5,363 |
| " Σ " ♂ | 0,146 | 0,067 | 2,510 | 3,901 |
| " Σ encéfalo ♀ | 0,205 | 0,072 | 2,496 | 5,151 |
| " Σ " ♂ | 0,170 | 0,053 | 1,721 | 3,928 |
| " Σ t. adiposo ♀ | 4,782 | 0,922 | 23,765 | 37,011 |
| " Σ " ♂ | 3,990 | 0,473 | 16,676 | 27,472 |
| " Σ gónadas ♂ y ♀ | 0,730 | 0,281 | 10,589 | 22,348 |

TABLA XX -D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de gaviota argétea (*Larus argentatus*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiélicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|-------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|---|
| Gaviota hígado | 0,209 | 0,108 | 3,883 | 6,375 |
| " músculo | 0,188 | 0,102 | 4,916 | 7,177 |
| " riñón | 0,127 | 0,068 | 2,746 | 4,632 |
| " encéfalo | 0,187 | 0,063 | 2,109 | 4,540 |
| " t. adiposo | 4,386 | 0,697 | 20,221 | 32,241 |
| " gónadas | 0,730 | 0,281 | 10,589 | 22,348 |

TABLA XXI -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de ánade silbón (*Anas penelope*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>αHCH</u> | <u>γHCH</u> | <u>Hept.</u> | <u>Diel.</u> | <u>p<p>o</p>pDDE</u> | <u>p<p>o</p>pTDE</u> | <u>p<p>o</p>pDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------|
| A. silbón 1 hígado | 0,005 | 0,010 | | 0,004 | 0,008 | | 0,050 | 0,587 |
| " 2 " | 0,005 | 0,009 | | 0,004 | 0,014 | | 0,053 | 0,384 |
| " 3 " | 0,004 | 0,009 | | 0,001 | 0,008 | | 0,047 | 0,281 |
| " 4 " | 0,003 | 0,007 | | 0,003 | 0,009 | | 0,051 | 0,618 |
| " 5 " | 0,008 | 0,015 | | 0,007 | 0,025 | | 0,111 | 1,623 |
| " 6 " | 0,003 | 0,007 | | 0,002 | 0,014 | | 0,078 | 0,760 |
| " 7 " | 0,006 | 0,011 | | 0,003 | 0,014 | | 0,048 | 0,871 |
| " 8 " | 0,008 | 0,016 | | 0,007 | 0,039 | | 0,029 | 0,637 |
| " 1 músculo | 0,007 | 0,012 | | 0,003 | 0,018 | | 0,053 | 0,591 |
| " 2 " | 0,008 | 0,012 | | 0,010 | 0,019 | | 0,043 | 0,682 |
| " 3 " | 0,004 | 0,009 | | 0,005 | 0,013 | | 0,043 | 0,909 |
| " 4 " | 0,003 | 0,007 | | 0,002 | 0,014 | | 0,055 | 1,258 |
| " 5 " | 0,010 | 0,012 | | 0,007 | 0,022 | | 0,043 | 0,774 |
| " 6 " | 0,003 | 0,007 | | 0,004 | 0,017 | | 0,037 | 0,579 |
| " 7 " | 0,004 | 0,007 | | 0,010 | 0,022 | | 0,072 | 0,785 |
| " 8 " | 0,005 | 0,010 | | 0,004 | 0,023 | | 0,057 | 0,899 |
| " Σ riñón ♀ | 0,005 | 0,008 | | 0,008 | 0,009 | | 0,057 | 0,735 |
| " Σ " ♂ | 0,004 | 0,009 | | 0,002 | 0,008 | | 0,036 | 0,548 |
| " Σ encéfalo ♀ | 0,005 | 0,007 | 0,055 | 0,007 | 0,006 | | 0,064 | 0,632 |
| " Σ " ♂ | 0,007 | 0,005 | 0,003 | 0,004 | 0,005 | | 0,044 | 0,429 |
| " Σ t. adiposo ♀ | 0,011 | 0,038 | | 0,005 | 0,097 | 0,040 | 0,064 | 0,600 |
| " Σ " ♂ | 0,012 | 0,032 | | 0,001 | 0,085 | 0,036 | 0,043 | 0,547 |
| " Σ gónadas ♀ | 0,028 | 0,077 | | 0,033 | 0,051 | | 0,285 | 5,088 |
| " Σ " ♂ | 0,033 | 0,085 | | 0,050 | 0,079 | | 0,295 | 3,029 |

TABLA XXI-B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de ánade silbón (Anas penelope) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Hept.</u> | <u>Diel.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| A. silbón hígado | 0,005 | 0,011 | | 0,004 | 0,016 | | 0,058 | 0,721 |
| " músculo | 0,005 | 0,010 | | 0,006 | 0,019 | | 0,050 | 0,809 |
| " riñón | 0,004 | 0,009 | | 0,005 | 0,009 | | 0,046 | 0,641 |
| " encéfalo | 0,006 | 0,006 | 0,029 | 0,005 | 0,006 | | 0,054 | 0,531 |
| " t. adiposo | 0,011 | 0,035 | | 0,003 | 0,091 | 0,038 | 0,053 | 0,574 |
| " gónadas | 0,031 | 0,081 | | 0,041 | 0,065 | | 0,290 | 4,059 |

TABLA XXI-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de ánade silbón (Anas penelope) recogidas en el Coto de Doña na en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|--------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| A. silbón 1 hígado | 0,015 | 0,004 | 0,058 | 0,664 |
| " 2 " | 0,014 | 0,004 | 0,067 | 0,469 |
| " 3 " | 0,013 | 0,001 | 0,055 | 0,350 |
| " 4 " | 0,010 | 0,003 | 0,060 | 0,691 |
| " 5 " | 0,023 | 0,007 | 0,136 | 1,789 |
| " 6 " | 0,010 | 0,002 | 0,092 | 0,864 |
| " 7 " | 0,017 | 0,003 | 0,062 | 0,953 |
| " 8 " | 0,024 | 0,007 | 0,068 | 0,736 |
| " 1 músculo | 0,019 | 0,003 | 0,071 | 0,684 |
| " 2 " | 0,020 | 0,010 | 0,062 | 0,774 |
| " 3 " | 0,013 | 0,005 | 0,056 | 0,983 |
| " 4 " | 0,010 | 0,002 | 0,069 | 1,339 |

TABLA XXI-C.- (Continuación).

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|---------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| A. silbón 5 músculo | 0,022 | 0,007 | 0,065 | 0,868 |
| " 6 " | 0,010 | 0,004 | 0,054 | 0,647 |
| " 7 " | 0,011 | 0,010 | 0,094 | 0,900 |
| " 8 " | 0,015 | 0,004 | 0,080 | 0,998 |
| " Σ riñón ♀ | 0,013 | 0,008 | 0,066 | 0,822 |
| " Σ " ♂ | 0,013 | 0,002 | 0,044 | 0,607 |
| " Σ encéfalo ♀ | 0,012 | 0,062 | 0,070 | 0,776 |
| " Σ " ♂ | 0,012 | 0,007 | 0,049 | 0,497 |
| " Σ t. adiposo ♀ | 0,049 | 0,005 | 0,201 | 0,855 |
| " Σ " ♂ | 0,044 | 0,001 | 0,164 | 0,756 |
| " Σ gónadas ♀ | 0,105 | 0,033 | 0,336 | 5,562 |
| " Σ " ♂ | 0,118 | 0,050 | 0,374 | 3,571 |

TABLA XXI-D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de ánade silbón (Anas penelope) recogidas en el Coto de - Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|-------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| A. silbón hígado | 0,016 | 0,004 | 0,074 | 0,815 |
| " músculo | 0,015 | 0,006 | 0,069 | 0,899 |
| " riñón | 0,013 | 0,005 | 0,055 | 0,714 |
| " encéfalo | 0,012 | 0,034 | 0,060 | 0,637 |
| " t. adiposo | 0,046 | 0,003 | 0,182 | 0,805 |
| " gónadas | 0,112 | 0,041 | 0,355 | 4,567 |

TABLA XXII -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados encontrados en submuestras de ánsar común (*Anser anser*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | | | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hepta</u> | <u>póDDE</u> | <u>póTDE</u> | <u>póDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------|---|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Ansar común | 1 | hígado | 0,027 | 0,042 | 0,010 | 0,007 | 0,780 | 0,121 | 0,233 | 1,345 |
| " | " | 2 " | 0,031 | 0,041 | 0,009 | 0,007 | 0,691 | 0,124 | 0,210 | 1,492 |
| " | " | 3 " | 0,035 | 0,050 | 0,011 | 0,007 | 0,743 | 0,129 | 0,247 | 1,405 |
| " | " | 4 " | 0,009 | 0,019 | 0,006 | 0,004 | 0,700 | 0,110 | 0,193 | 1,322 |
| " | " | 5 " | 0,017 | 0,024 | 0,009 | 0,005 | 0,614 | 0,114 | 0,201 | 0,937 |
| " | " | 6 " | 0,019 | 0,030 | 0,010 | 0,003 | 0,527 | 0,124 | 0,197 | 1,214 |
| " | " | 1 músculo | 0,021 | 0,037 | 0,009 | 0,005 | 0,599 | 0,100 | 0,134 | 0,932 |
| " | " | 2 " | 0,027 | 0,034 | 0,007 | 0,004 | 0,617 | 0,091 | 0,124 | 1,001 |
| " | " | 3 " | 0,034 | 0,043 | 0,014 | 0,011 | 0,714 | 0,113 | 0,222 | 0,997 |
| " | " | 4 " | 0,003 | 0,021 | | 0,021 | 0,621 | 0,090 | 0,194 | 0,735 |
| " | " | 5 " | 0,009 | 0,017 | 0,010 | | 0,587 | 0,081 | 0,121 | 0,843 |
| " | " | 6 " | 0,011 | 0,014 | 0,011 | 0,006 | 0,571 | 0,073 | 0,104 | 0,777 |
| " | " | ≤ riñón ♀ | 0,014 | 0,022 | 0,013 | 0,007 | 0,327 | 0,089 | 0,229 | 0,685 |
| " | " | ≤ " ♂ | 0,010 | 0,020 | 0,007 | 0,003 | 0,291 | 0,082 | 0,210 | 0,617 |
| " | " | ≤ encéfalo ♀ | 0,009 | 0,021 | | 0,014 | 0,199 | 0,024 | 0,200 | 0,524 |
| " | " | ≤ " ♂ | 0,010 | 0,027 | 0,006 | 0,007 | 0,187 | 0,052 | 0,114 | 0,493 |
| " | " | ≤ t.adiposo ♀ | 0,034 | 0,062 | 0,031 | 0,024 | 0,814 | 0,321 | 0,414 | 1,765 |
| " | " | ≤ " ♂ | 0,029 | 0,052 | 0,024 | 0,017 | 0,800 | 0,423 | 0,312 | 1,627 |
| " | " | ≤ gónadas ♀ | 0,093 | 0,114 | 0,037 | 0,029 | 1,340 | 0,237 | 0,641 | 2,799 |
| " | " | ≤ " ♂ | 0,087 | 0,094 | 0,039 | 0,051 | 1,427 | 0,142 | 0,523 | 2,414 |

TABLA XXII-B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados encontrados en submuestras de ánsar común (*Anser anser*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hepta</u> | <u>póDDE</u> | <u>póTDE</u> | <u>póDDT</u> | <u>PCB</u> |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Ánsar común hígado | 0,023 | 0,034 | 0,009 | 0,006 | 0,676 | 0,120 | 0,214 | 1,285 |
| " " músculo | 0,017 | 0,028 | 0,008 | 0,008 | 0,618 | 0,091 | 0,150 | 0,881 |
| " " riñón | 0,012 | 0,021 | 0,010 | 0,005 | 0,309 | 0,086 | 0,219 | 0,651 |
| " " encéfalo | 0,010 | 0,024 | 0,003 | 0,010 | 0,193 | 0,038 | 0,157 | 0,509 |
| " " t.adiposo | 0,031 | 0,057 | 0,028 | 0,020 | 0,807 | 0,372 | 0,363 | 1,696 |
| " " gónadas | 0,090 | 0,104 | 0,038 | 0,040 | 1,384 | 0,189 | 0,582 | 2,607 |

TABLA XXII-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de ánsar común (*Anser anser*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodienicos.</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|----------------------|--------------|-------------------------|--------------|-------------------------|
| Ánsar común 1 hígado | 0,069 | 0,017 | 1,134 | 2,565 |
| " " 2 " | 0,072 | 0,016 | 1,025 | 2,601 |
| " " 3 " | 0,085 | 0,018 | 1,119 | 2,627 |
| " " 4 " | 0,028 | 0,010 | 1,003 | 2,363 |
| " " 5 " | 0,041 | 0,014 | 0,929 | 1,921 |
| " " 6 " | 0,049 | 0,013 | 0,848 | 2,124 |
| " " 1 músculo | 0,058 | 0,014 | 0,833 | 1,837 |
| " " 2 " | 0,061 | 0,011 | 0,832 | 1,905 |
| " " 3 " | 0,077 | 0,025 | 1,049 | 2,148 |
| " " 4 " | 0,024 | 0,021 | 0,905 | 1,685 |
| " " 5 " | 0,026 | 0,010 | 0,789 | 1,688 |
| " " 6 " | 0,025 | 0,017 | 0,748 | 1,567 |

TABLA XXII -C.- (Continuación).

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|-----------------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Ansar común Σ riñón ♀ 0,036 | 0,020 | 0,645 | 1,386 | |
| " " Σ " ♂ 0,030 | 0,010 | 0,583 | 1,240 | |
| " " Σ encéfalo ♀ 0,030 | 0,014 | 0,423 | 0,991 | |
| " " Σ " ♂ 0,037 | 0,013 | 0,353 | 0,896 | |
| " " Σ t.adiposo 0,096 | 0,055 | 1,549 | 3,465 | |
| " " Σ " ♂ 0,081 | 0,041 | 1,535 | 3,284 | |
| " " Σ gónadas ♀ 0,207 | 0,066 | 2,218 | 5,290 | |
| " " Σ " ♂ 0,181 | 0,090 | 2,092 | 4,778 | |

TABLA XXII -D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de ánsar común (*Anser anser*) recogidas en el Coto de Doñana en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|--------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Ansar común hígado | 0,057 | 0,015 | 1,010 | 2,367 |
| " " músculo | 0,045 | 0,016 | 0,859 | 1,801 |
| " " riñón | 0,033 | 0,015 | 0,614 | 1,313 |
| " " encéfalo | 0,034 | 0,013 | 0,388 | 0,944 |
| " " t.adiposo | 0,088 | 0,048 | 1,542 | 3,374 |
| " " gónadas | 0,194 | 0,078 | 2,155 | 5,034 |

TABLA XXIII-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados encontrados en submuestras de archibebe común (*Tringa totanus*), gaviota argétea (*Larus argentatus*) y garza imperial (*Ardea purpurea*) recogidas en el Coto de Doñana en septiembre de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Archibebe común hígado | 0,200 | 0,681 | 0,125 | 4,803 | 1,858 |
| " " músculo | 0,131 | 1,404 | 0,032 | 0,209 | 1,507 |
| " " riñón | 0,010 | 0,017 | 0,095 | 0,054 | 3,439 |
| " " encéfalo | 0,066 | 0,120 | 0,043 | 0,166 | 1,080 |
| Gaviota argétea hígado | 0,062 | 0,180 | 2,204 | 1,537 | 9,489 |
| " " músculo | 0,310 | 0,344 | 3,965 | 1,744 | 12,248 |
| " " riñón | 0,031 | 0,039 | 3,118 | 0,906 | 2,415 |
| " " encéfalo | 0,219 | 0,213 | 4,857 | 1,157 | 14,269 |
| Garza imperial hígado | 0,035 | 0,177 | 1,318 | 0,325 | 2,287 |
| " " músculo | 0,265 | 0,461 | 2,103 | 0,504 | 3,249 |
| " " riñón | 0,005 | 0,040 | 0,596 | 0,130 | 1,489 |
| " " encéfalo | 0,037 | 0,096 | 0,218 | 0,092 | 1,235 |

TABLA XXIII-B.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de archibebe común (*Tringa totanus*), gaviota argénteo (*Larus argentatus*) y garza imperial (*Ardea purpurea*) recogidas en el Coto de Doñana en septiembre de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|-------------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| Archibebe común hígado | 0,881 | 4,928 | 7,667 |
| " " músculo | 1,535 | 0,241 | 3,283 |
| " " riñón | 0,027 | 0,149 | 3,615 |
| " " encéfalo | 0,186 | 0,209 | 1,475 |
| Gaviota argénteo hígado | 0,170 | 3,741 | 13,400 |
| " " músculo | 0,654 | 5,709 | 18,611 |
| " " riñón | 0,070 | 4,024 | 6,509 |
| " " encéfalo | 0,432 | 6,014 | 20,715 |
| Garza imperial hígado | 0,212 | 1,643 | 4,142 |
| " " músculo | 0,726 | 2,607 | 6,582 |
| " " riñón | 0,045 | 0,726 | 2,260 |
| " " encéfalo | 0,133 | 0,310 | 1,678 |

TABLA XXIV-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de pato cuchara (*Anas clypeata*), ánade rabudo (*Anas acuta*) y ánade real (*Anas platyrhynchos*) recogidas en el Coto de Doñana en septiembre de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hep.ep</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------|------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Pato cuchara | 1 hígado | 0,057 | 0,080 | | | 0,231 | 0,036 | 0,132 | 1,215 |
| " | 2 " | 0,013 | 0,019 | 0,135 | 0,089 | 0,065 | 0,008 | 0,067 | 0,590 |
| " | 3 " | 0,030 | 0,036 | 0,043 | 0,015 | 0,155 | 0,027 | 0,118 | 1,458 |
| " | 1 músculo | 0,016 | 0,023 | | | 0,204 | | 0,042 | 0,487 |
| " | 2 " | 0,016 | 0,031 | 0,013 | | 0,165 | | 0,023 | 0,751 |
| " | 3 " | 0,023 | 0,032 | 0,023 | | 0,095 | 0,023 | 0,016 | 0,492 |
| " | riñón | 0,009 | 0,018 | 0,018 | | 0,090 | 0,006 | 0,028 | 0,856 |
| " | encéfalo | 0,051 | 0,073 | | | 0,089 | | 0,045 | 1,811 |
| Ánade rabudo | 1 hígado | 0,009 | 0,088 | 0,030 | 0,037 | 0,248 | 0,021 | 0,100 | 0,801 |
| " | 1 músculo | 0,018 | 0,069 | 0,014 | | 0,229 | 0,035 | 0,018 | 0,532 |
| " | 1 riñón | 0,023 | 0,064 | 0,015 | | 0,110 | | 0,075 | 3,413 |
| " | 1 encéfalo | 0,027 | 0,050 | 0,022 | | 0,081 | | 0,028 | 1,486 |
| Ánade real | 1 hígado | 0,079 | 0,088 | | | 0,011 | | 0,059 | 0,588 |
| " | 2 " | 0,012 | 0,031 | 0,014 | | 0,421 | 0,019 | 0,063 | 0,515 |
| " | 3 " | 0,021 | 0,081 | 0,023 | | 0,743 | 0,034 | 0,018 | 0,391 |
| " | 1 músculo | 0,049 | 0,105 | | | 0,037 | | 0,029 | 0,181 |
| " | 2 " | 0,010 | 0,024 | 0,005 | | 0,141 | 0,013 | 0,020 | 0,565 |
| " | 3 " | 0,009 | 0,032 | 0,006 | | 0,375 | 0,018 | 0,027 | 0,433 |
| " | riñón | 0,009 | 0,021 | 0,002 | | 0,098 | 0,014 | 0,020 | 0,632 |
| " | encéfalo | 0,031 | 0,051 | 0,002 | | 0,127 | 0,062 | 1,891 | 0,797 |

TABLA XXIV -B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de pato cuchara (*Anas clypeata*), ánade rabudo (*Anas acuta*) y ánade real (*Anas platyrhynchos*), recogidas en el Coto de Doñana en septiembre de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hep.ep</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Pato cuchara hígado | 0,033 | 0,045 | 0,059 | 0,035 | 0,150 | 0,024 | 0,106 | 1,087 |
| " " músculo | 0,018 | 0,029 | 0,012 | | 0,154 | 0,008 | 0,027 | 0,576 |
| " " riñón | 0,009 | 0,018 | 0,018 | | 0,090 | 0,006 | 0,028 | 0,856 |
| " " encéfalo | 0,051 | 0,073 | | | 0,089 | | 0,045 | 1,811 |
| Ánade rabudo hígado | 0,009 | 0,088 | 0,030 | 0,037 | 0,248 | 0,021 | 0,100 | 0,801 |
| " " músculo | 0,018 | 0,069 | 0,014 | | 0,229 | 0,035 | 0,018 | 0,532 |
| " " riñón | 0,023 | 0,064 | 0,015 | | 0,110 | | 0,075 | 3,413 |
| " " encéfalo | 0,027 | 0,050 | 0,022 | | 0,081 | | 0,028 | 1,486 |
| Ánade real hígado | 0,037 | 0,067 | 0,012 | | 0,392 | 0,018 | 0,047 | 0,498 |
| " " músculo | 0,023 | 0,053 | 0,004 | | 0,184 | 0,010 | 0,026 | 0,393 |
| " " riñón | 0,009 | 0,021 | 0,002 | | 0,098 | 0,014 | 0,020 | 0,632 |
| " " encéfalo | 0,031 | 0,051 | 0,002 | | 0,127 | 0,062 | 1,891 | 0,797 |

TABLA XXIV-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de pato cuchara (*Anas clypeata*), ánade rabudo (*Anas acuta*) y ánade real (*Anas platyrhynchos*) recogidas en el Coto de Doñana en septiembre de 1973, y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | | | | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|-------------------|---|--------|----------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Pato cuchara | 1 | hígado | | 0,137 | | 0,399 | 1,751 |
| " | " | 2 | " | 0,032 | 0,224 | 0,140 | 0,986 |
| " | " | 3 | " | 0,066 | 0,058 | 0,300 | 1,882 |
| " | " | 1 | músculo | 0,039 | | 0,246 | 0,772 |
| " | " | 2 | " | 0,047 | 0,013 | 0,188 | 0,999 |
| " | " | 3 | " | 0,055 | 0,023 | 0,134 | 0,704 |
| " | " | | riñón | 0,027 | 0,018 | 0,124 | 1,025 |
| " | " | | encéfalo | 0,124 | | 0,134 | 2,069 |
| Anade rabudo | 1 | hígado | | 0,097 | 0,067 | 0,369 | 1,334 |
| " | " | 1 | músculo | 0,087 | 0,014 | 0,282 | 0,915 |
| " | " | 1 | riñón | 0,087 | 0,015 | 0,185 | 3,700 |
| " | " | 1 | encéfalo | 0,077 | 0,022 | 0,109 | 1,694 |
| Anade real | 1 | hígado | | 0,167 | | 0,070 | 0,825 |
| " | " | 2 | " | 0,043 | 0,014 | 0,503 | 1,075 |
| " | " | 3 | " | 0,102 | 0,023 | 0,795 | 1,311 |
| " | " | 1 | músculo | 0,154 | | 0,066 | 0,401 |
| " | " | 2 | " | 0,034 | 0,005 | 0,174 | 0,778 |
| " | " | 3 | " | 0,041 | 0,006 | 0,420 | 0,900 |
| " | " | | riñón | 0,030 | 0,002 | 0,132 | 0,796 |
| " | " | | encéfalo | 0,082 | 0,002 | 2,080 | 2,961 |

TABLA XXIV -D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de pato cuchara (*Anas clypeata*), ánade rabudo (*Anas acuta*) y ánade real (*Anas platyrhynchos*) recogidas en el Coto de Doñana en septiembre de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ Ciclodiénicos</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|---------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Pato cuchara hígado | 0,078 | 0,094 | 0,280 | 1,539 |
| " " músculo | 0,047 | 0,012 | 0,189 | 0,824 |
| " " riñón | 0,027 | 0,018 | 0,124 | 1,025 |
| " " encéfalo | 0,124 | | 0,134 | 2,069 |
| Anade rabudo hígado | 0,097 | 0,067 | 0,369 | 1,334 |
| " " músculo | 0,087 | 0,014 | 0,282 | 0,915 |
| " " riñón | 0,087 | 0,015 | 0,185 | 3,700 |
| " " encéfalo | 0,077 | 0,022 | 0,109 | 1,694 |
| Anade real hígado | 0,104 | 0,012 | 0,457 | 1,071 |
| " " músculo | 0,076 | 0,004 | 0,220 | 0,693 |
| " " riñón | 0,030 | 0,002 | 0,132 | 0,796 |
| " " encéfalo | 0,082 | 0,002 | 2,080 | 2,961 |

TABLA XXV -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de ánade real (*Anas platyrhynchos*), garcilla bueyera (*Ardeola ibis*) y garza imperial (*Ardea purpurea*) recogidas en el Coto de Doñana en junio de 1974 y consideradas individualmente.

| Submuestra | Σ HCH | Σ HCH | Diel. | Hep.ep | ppDDE | ppTDE | ppDDT | PCB |
|---------------------|--------------|--------------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| A. real 1 hígado | 0,005 | 0,028 | 0,015 | | 0,147 | 0,019 | 0,057 | 0,565 |
| " 2 " | 0,008 | 0,057 | 0,065 | | 0,240 | 0,062 | 0,036 | 0,412 |
| " 1 músculo | 0,009 | 0,040 | 0,016 | | 0,100 | 0,020 | 0,039 | 0,507 |
| " 2 " | 0,008 | 0,027 | 0,016 | | 0,080 | 0,022 | 0,031 | 0,319 |
| " riñón | 0,006 | 0,031 | 0,015 | | 0,052 | 0,014 | 0,028 | 0,353 |
| " 1 encéfalo | 0,011 | 0,014 | 0,011 | | 0,058 | 0,009 | 0,039 | 0,798 |
| " 2 " | 0,013 | 0,020 | 0,007 | | 0,038 | 0,006 | 0,018 | 0,629 |
| " t.adiposo | 0,060 | 0,689 | 0,187 | | 2,696 | 0,398 | 0,188 | 2,166 |
| G. bueyera 1 hígado | 0,005 | 0,031 | 0,017 | | 0,132 | 0,010 | 0,026 | 0,624 |
| " 2 " | 0,007 | 0,026 | 0,013 | | 0,108 | | 0,038 | 0,413 |
| " 1 músculo | 0,005 | 0,018 | 0,012 | | 0,055 | | 0,040 | 0,981 |
| " 2 " | 0,006 | 0,027 | 0,010 | | 0,267 | | 0,030 | 0,537 |
| " riñón | 0,006 | 0,025 | 0,012 | | 0,095 | | 0,029 | 0,638 |
| " 1 encéfalo | 0,005 | 0,011 | 0,007 | | 0,080 | | 0,043 | 0,760 |
| " 2 " | 0,005 | 0,017 | 0,016 | | 0,080 | | 0,046 | 0,600 |
| " gónadas | 0,228 | 0,496 | 0,500 | | 0,687 | | 1,870 | 13,856 |
| G.imperial 1 hígado | 0,013 | 0,067 | | 0,022 | 9,491 | 0,455 | 0,169 | 1,052 |
| " 2 " | 0,010 | 0,091 | | 0,039 | 32,473 | 0,108 | 0,559 | 13,854 |
| " 1 músculo | 0,012 | 0,033 | | 0,007 | 4,076 | 0,068 | 0,261 | 0,674 |
| " 2 " | 0,028 | 0,073 | | 0,008 | 3,543 | 0,051 | 0,354 | 3,496 |
| " 1 riñón | 0,012 | 0,081 | | 0,019 | 5,254 | 0,209 | 0,138 | 0,791 |
| " 2 " | 0,016 | 0,040 | | 0,015 | 14,479 | 0,136 | 0,130 | 4,875 |
| " 1 gónadas | 0,077 | 0,281 | 0,267 | | 30,731 | 0,827 | 1,636 | 6,047 |
| " 2 " | 0,033 | 0,128 | 0,001 | | 17,986 | 2,942 | 3,108 | 17,138 |

TABLE XXV -B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de ánade real (*Anas platyrhynchos*), garcilla bueyera (*Ardeola ibis*) y garza imperial (*Ardea purpurea*) recogidas en el Coto de Doñana en junio de 1974.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>δ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hep.ep</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| A. real hígado | 0,006 | 0,043 | 0,040 | | 0,194 | 0,040 | 0,047 | 0,488 |
| " músculo | 0,008 | 0,034 | 0,016 | | 0,090 | 0,021 | 0,035 | 0,413 |
| " riñón | 0,006 | 0,031 | 0,015 | | 0,052 | 0,014 | 0,028 | 0,353 |
| " encéfalo | 0,012 | 0,017 | 0,009 | | 0,048 | 0,007 | 0,029 | 0,714 |
| " t.adiposo | 0,060 | 0,689 | 0,187 | | 2,696 | 0,398 | 0,188 | 2,166 |
| G.bueyera hígado | 0,006 | 0,029 | 0,015 | | 0,120 | 0,005 | 0,032 | 0,518 |
| " músculo | 0,005 | 0,023 | 0,011 | | 0,161 | | 0,035 | 0,759 |
| " riñón | 0,006 | 0,025 | 0,012 | | 0,095 | | 0,029 | 0,638 |
| " encéfalo | 0,005 | 0,014 | 0,011 | | 0,080 | | 0,045 | 0,680 |
| G.imperial hígado | 0,011 | 0,079 | | 0,031 | 20,982 | 0,281 | 0,364 | 7,453 |
| " músculo | 0,020 | 0,053 | | 0,007 | 3,809 | 0,060 | 0,307 | 2,085 |
| " riñón | 0,014 | 0,060 | | 0,017 | 9,866 | 0,173 | 0,134 | 2,833 |
| " gónadas | 0,055 | 0,205 | 0,134 | | 24,358 | 1,884 | 2,372 | 11,592 |

Tabla XXV-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de ánade real (*Anas platyrhynchos*), garcilla bueyera (*Ardeola ibis*) y garza imperial (*Ardea purpurea*) recogidas en el Coto de Doñana en junio de 1974 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|---------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| A. real 1 hígado | 0,033 | 0,015 | 0,223 | 0,836 |
| " 2 " | 0,065 | 0,065 | 0,338 | 0,880 |
| " 1 músculo | 0,049 | 0,016 | 0,159 | 0,731 |
| " 2 " | 0,035 | 0,016 | 0,133 | 0,503 |
| " riñón | 0,037 | 0,015 | 0,094 | 0,490 |
| " 1 encéfalo | 0,025 | 0,011 | 0,106 | 0,940 |
| " 2 " | 0,033 | 0,007 | 0,062 | 0,731 |
| " t.adiposo | 0,749 | 0,187 | 3,282 | 6,384 |
| G.bueyera 1 hígado | 0,036 | 0,017 | 0,168 | 0,845 |
| " 2 " | 0,033 | 0,013 | 0,146 | 0,605 |
| " 1 músculo | 0,023 | 0,012 | 0,095 | 1,111 |
| " 2 " | 0,033 | 0,010 | 0,297 | 0,877 |
| " riñón | 0,031 | 0,012 | 0,124 | 0,805 |
| " 1 encéfalo | 0,016 | 0,007 | 0,123 | 0,906 |
| " 2 " | 0,022 | 0,016 | 0,126 | 0,764 |
| " gónadas | 0,724 | 0,500 | 2,557 | 17,637 |
| G.imperial 1 hígado | 0,080 | 0,022 | 10,115 | 11,269 |
| " 2 " | 0,101 | 0,039 | 33,140 | 47,134 |
| " 1 músculo | 0,045 | 0,007 | 4,405 | 5,131 |
| " 2 " | 0,101 | 0,008 | 3,948 | 7,553 |
| " 1 riñón | 0,093 | 0,019 | 5,601 | 6,504 |
| " 2 " | 0,056 | 0,015 | 14,745 | 19,691 |
| " 1 gónadas | 0,358 | 0,267 | 33,194 | 39,866 |
| " 2 " | 0,161 | 0,001 | 24,036 | 41,336 |

TABLA XXV-D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de ánade real (*Anas platyrhynchos*), garcilla bueyera (*Ardeola ibis*) y garza imperial (*Ardea purpurea*) recogidas en el Coto de Doñana en junio de 1974

| <u>Submuestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|-------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| A. real hígado | 0,049 | 0,040 | 0,281 | 0,858 |
| " músculo | 0,042 | 0,016 | 0,146 | 0,617 |
| " riñón | 0,037 | 0,015 | 0,094 | 0,499 |
| " encéfalo | 0,029 | 0,009 | 0,084 | 0,836 |
| " t.adiposo | 0,749 | 0,187 | 3,282 | 6,384 |
| G.bueyera hígado | 0,035 | 0,015 | 0,157 | 0,725 |
| " músculo | 0,028 | 0,011 | 0,196 | 0,994 |
| " riñón | 0,031 | 0,012 | 0,124 | 0,805 |
| " encéfalo | 0,019 | 0,011 | 0,125 | 0,835 |
| G.imperial hígado | 0,090 | 0,031 | 21,627 | 29,201 |
| " músculo | 0,073 | 0,007 | 4,176 | 6,341 |
| " riñón | 0,074 | 0,017 | 10,173 | 13,097 |
| " gónadas | 0,260 | 0,134 | 28,615 | 40,601 |

TABLA XXVI.-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados encontrados en huevos de pato porrón (*Aythya ferina*), focha común (*Fulica atra*) y garza imperial (*Ardea purpurea*) recogidos en el Coto de Doñana en mayo de 1972 y considerados individualmente.

| <u>Huevos</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Pato porrón 1 | 0,015 | 0,023 | | 0,423 | | 0,084 | 0,640 |
| " " 2 | 0,002 | 0,006 | | 0,100 | | 0,057 | 0,537 |
| " " 3 | 0,006 | 0,039 | | 0,373 | 0,014 | 0,270 | 0,787 |
| Focha común 1 | 0,034 | 0,014 | 0,070 | 0,371 | | 0,060 | 0,056 |
| Garza imperial 1 | 0,018 | 0,310 | 0,012 | 2,077 | 0,086 | 0,018 | 1,071 |

TABLA XXVI -B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados encontrados en huevos de pato porrón (*Aythya ferina*), focha común (*Fulica atra*) y garza imperial (*Ardea purpurea*) recogidos en el Coto de Doñana en mayo de 1972.

| <u>Huevos</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Pato porrón | 0,008 | 0,023 | | 0,298 | 0,005 | 0,137 | 0,655 |
| Focha común | 0,034 | 0,014 | 0,070 | 0,371 | | 0,060 | 0,056 |
| Garza imperial | 0,018 | 0,310 | 0,012 | 2,077 | 0,086 | 0,018 | 1,071 |

TABLA XXVI -C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en - huevos de pato porrón (*Aythya ferina*), focha común (*Fulica atra*) y garza imperial (*Ardea purpurea*) recogidos en el Coto de Doñana en mayo de 1972 y considerados individualmente.

| <u>Huevos</u> | <u>ΣHCH</u> | <u>ΣCiclodiénicos</u> | <u>ΣDDT</u> | <u>ΣOrganoclorados</u> |
|------------------|-------------|-----------------------|-------------|------------------------|
| Pato porrón 1 | 0,038 | | 0,507 | 1,185 |
| " " 2 | 0,008 | | 0,157 | 0,702 |
| " " 3 | 0,045 | | 0,657 | 1,489 |
| Focha común 1 | 0,048 | 0,070 | 0,431 | 0,605 |
| Garza imperial 1 | 0,328 | 0,012 | 2,181 | 3,592 |

TABLA XXVI -D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en huevos de pato porrón (*Aythya ferina*), focha común (*Fulica atra*) y garza imperial (*Ardea purpurea*) recogidos en el Coto de Doñana en mayo de 1972.

| <u>Especie</u> | <u>ΣHCH</u> | <u>ΣCiclodiénicos</u> | <u>ΣDDT</u> | <u>ΣOrganoclorados</u> |
|----------------|-------------|-----------------------|-------------|------------------------|
| Pato porrón | 0,031 | | 0,440 | 1,126 |
| Focha común | 0,048 | 0,070 | 0,431 | 0,605 |
| Garza imperial | 0,328 | 0,012 | 2,181 | 3,592 |

Tabla XXVII -A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados encontrados en huevos de pato porrón (*Aythya ferina*), -- águila imperial (*Aquila heliaca*), pato cuchara (*Anas clypeata*), charrán (*Sterna* sp.), avoceta (*Recurvirostra avosseta*), zampullín (*Podiceps* sp) canastera (*Glareola pratincola*) y charrancito (*Sterna albifrons*) recogidos en el Coto de Doñana en mayo de 1973 y considerados individualmente.

| Huevos | α HCH | γ HCH | Diel. | Hep.ep | ppDDE | ppTDE | ppDDT | opDDT | PCB |
|-----------------|--------------|--------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pato porrón 1 | 0,064 | 0,134 | | | 0,505 | 0,038 | 0,034 | | 0,859 |
| " " 2 | 0,034 | 0,075 | | | 0,264 | 0,050 | 0,057 | | 0,953 |
| " " 3 | 0,045 | 0,082 | | | 0,270 | 0,032 | 0,070 | | 0,854 |
| " " 4 | 0,054 | 0,104 | | | 0,202 | 0,042 | 0,067 | | 0,874 |
| Águila imper. 1 | 0,060 | 0,182 | 0,057 | | 0,731 | 0,437 | | | 4,225 |
| " " 2 | 0,055 | 0,546 | 0,132 | | 3,956 | 0,905 | | | 3,930 |
| " " 3 | 0,020 | 0,289 | 0,033 | | 0,995 | 1,102 | | | 3,950 |
| " " 4 | 0,032 | 0,108 | 0,106 | | 1,049 | 0,170 | | | 1,208 |
| " " 5 | 0,034 | 0,041 | | | 0,537 | 0,115 | 0,021 | | 0,599 |
| Pato cuchara 1 | 0,005 | 0,009 | 0,004 | | 0,714 | 0,010 | 0,009 | | 0,786 |
| " " 2 | 0,003 | 0,010 | 0,009 | | 0,705 | 0,005 | 0,003 | | 0,742 |
| " " 3 | 0,003 | 0,010 | 0,001 | | 0,687 | 0,015 | 0,018 | | 0,809 |
| Charrán 1 | 0,005 | 0,016 | 0,003 | 0,012 | 0,696 | 0,027 | 0,205 | | 0,372 |
| " 2 | 0,008 | 0,009 | 0,004 | 0,010 | 0,222 | 0,013 | 0,103 | | 0,367 |
| " 3 | 0,008 | 0,044 | 0,009 | 0,019 | 0,294 | 0,017 | 0,308 | | 0,427 |
| " 4 | 0,028 | 0,070 | 0,001 | 0,012 | 0,483 | 0,014 | 0,039 | | 0,329 |
| " 5 | 0,030 | 0,092 | | 0,011 | 0,404 | 0,019 | 0,054 | | 0,581 |
| " 6 | 0,028 | 0,083 | | 0,011 | 0,467 | 0,008 | 0,049 | | 0,163 |
| " 7 | 0,037 | 0,070 | | 0,018 | 0,353 | 0,011 | 0,117 | | 0,629 |
| Avoceta 1 | 0,012 | 0,030 | 0,003 | 0,006 | 0,337 | 0,038 | 0,034 | | 0,133 |
| Zampullín 1 | 0,040 | 0,163 | | 0,019 | 1,224 | 0,039 | 0,085 | | 0,323 |
| " 2 | 0,034 | 0,158 | | 0,019 | 1,175 | 0,030 | 0,058 | | 0,318 |
| Canastera 1 | 0,030 | 0,066 | | 0,014 | 0,773 | 0,024 | 0,079 | | 0,412 |
| " 2 | 0,041 | 0,066 | | 0,007 | 0,985 | 0,025 | 0,047 | | 0,458 |
| " 3 | 0,018 | 0,054 | | 0,008 | 0,990 | 0,038 | 0,143 | | 0,614 |

TABLA XXVII -A.- (Continuación).

| Huevos | ♀ HCH | ♂ HCH | Diel. | Hep.ep | ppDDE | ppTDE | ppDDT | opDDT | PCB |
|---------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Canastera 4 | 0,040 | 0,061 | | 0,008 | 1,475 | 0,026 | 0,188 | | 1,070 |
| " 5 | 0,049 | 0,090 | | 0,007 | 2,587 | 0,070 | 0,100 | | 0,462 |
| Charrancito 1 | 0,040 | 0,085 | | 0,017 | 0,801 | 0,021 | 0,085 | 0,029 | 1,387 |
| " 2 | 0,060 | 0,099 | | 0,024 | 0,712 | 0,019 | 0,155 | 0,031 | 1,183 |
| " 3 | 0,050 | 0,085 | | 0,026 | 1,354 | 0,058 | 0,604 | 0,108 | 9,071 |
| " 4 | 0,072 | 0,114 | | 0,010 | 0,737 | 0,023 | 0,089 | 0,018 | 1,716 |
| " 5 | 0,229 | 0,299 | | 0,021 | 3,285 | 0,102 | 0,152 | 0,045 | 3,695 |
| " 6 | 0,080 | 0,182 | | 0,013 | 0,652 | 0,026 | 0,096 | 0,014 | 6,299 |
| " 7 | 0,086 | 0,189 | | 0,005 | 0,569 | 0,024 | 0,196 | 0,027 | 2,988 |
| " 8 | 0,064 | 0,127 | | 0,047 | 1,865 | 0,017 | 0,071 | 0,016 | 1,521 |

TABLA XXVII -B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados encontrados en huevos de pato porrón (*Aythya ferina*), águila imperial (*Aquila heliaca*), pato cuchara (*Anas clypeata*), charrán (*Sterna sp.*), avoceta (*Recurvirostra avosseta*), zampullín (*Podiceps sp.*), canastera (*Glareola pratincola*) y charrancito (*Sterna albi-frons*) recogidos en el Coto de Doñana en mayo de 1973.

| Especie | ♀ HCH | ♂ HCH | Diel. | Hep.ep | ppDDE | ppTDE | ppDDT | opDDT | PCB |
|-----------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Pato porrón | 0,048 | 0,097 | | | 0,346 | 0,040 | 0,054 | | 0,889 |
| Águila imperial | 0,040 | 0,233 | 0,066 | | 1,453 | 0,546 | 0,004 | | 2,782 |
| Pato cuchara | 0,004 | 0,010 | 0,005 | | 0,702 | 0,010 | 0,010 | | 0,779 |
| Charrán | 0,020 | 0,055 | 0,003 | 0,013 | 0,417 | 0,016 | 0,125 | | 0,410 |
| Avoceta | 0,012 | 0,030 | 0,003 | 0,006 | 0,337 | 0,038 | 0,034 | | 0,133 |
| Zampullín | 0,037 | 0,161 | | 0,019 | 1,200 | 0,034 | 0,071 | | 0,321 |
| Canastera | 0,035 | 0,068 | | 0,009 | 1,362 | 0,036 | 0,112 | | 0,603 |
| Charrancito | 0,085 | 0,148 | | 0,020 | 1,247 | 0,036 | 0,181 | 0,036 | 3,482 |

TABLA XXVII-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en - huevos de pato porrón (*Aythya ferina*), águila imperial (*Aquila heliaca*), pato cuchara (*Anas clypeata*), charrán (*Sterna* sp.), avoceta (*Recurvirostra avosseta*), zampullín (*Podiceps* sp.), canastera (*Glareola pratincola*) y charrancito (*Sterna albifrons*) recogidos en el Coto de Doñana en mayo de 1973 y considerados individualmente.

| <u>Huevos</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|-------------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Pato porrón 1 | 0,198 | | 0,577 | 1,634 |
| " " 2 | 0,109 | | 0,371 | 1,433 |
| " " 3 | 0,127 | | 0,372 | 1,353 |
| " " 4 | 0,158 | | 0,311 | 1,343 |
| Aguila imperial 1 | 0,242 | 0,057 | 1,168 | 5,692 |
| " " 2 | 0,601 | 0,132 | 4,861 | 9,524 |
| " " 3 | 0,309 | 0,033 | 2,097 | 6,389 |
| " " 4 | 0,140 | 0,106 | 1,219 | 2,673 |
| " " 5 | 0,075 | | 0,673 | 1,347 |
| Pato cuchara 1 | 0,014 | 0,004 | 0,733 | 1,537 |
| " " 2 | 0,013 | 0,009 | 0,713 | 1,477 |
| " " 3 | 0,013 | 0,001 | 0,720 | 1,543 |
| Charrán 1 | 0,021 | 0,015 | 0,928 | 1,336 |
| " 2 | 0,017 | 0,014 | 0,338 | 0,736 |
| " 3 | 0,052 | 0,028 | 0,619 | 1,126 |
| " 4 | 0,098 | 0,013 | 0,536 | 0,976 |
| " 5 | 0,122 | 0,011 | 0,477 | 1,191 |
| " 6 | 0,111 | 0,011 | 0,524 | 0,809 |
| " 7 | 0,107 | 0,018 | 0,481 | 1,235 |
| Avoceta 1 | 0,042 | 0,009 | 0,409 | 0,593 |
| Zampullín 1 | 0,203 | 0,019 | 1,348 | 1,893 |
| " 2 | 0,192 | 0,019 | 1,263 | 1,792 |
| Canastera 1 | 0,096 | 0,014 | 0,876 | 1,398 |
| " 2 | 0,107 | 0,007 | 1,057 | 1,629 |
| " 3 | 0,072 | 0,008 | 1,171 | 1,865 |

TABLA XXVII-C.- (Continuación).

| <u>Huevos</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|---------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Canastera 4 | 0,101 | 0,008 | 1,689 | 2,868 |
| " 5 | 0,139 | 0,007 | 2,757 | 3,365 |
| Charrancito 1 | 0,125 | 0,017 | 0,936 | 2,465 |
| " 2 | 0,159 | 0,024 | 0,917 | 2,283 |
| " 3 | 0,135 | 0,026 | 2,124 | 11,356 |
| " 4 | 0,186 | 0,010 | 0,867 | 2,779 |
| " 5 | 0,528 | 0,021 | 3,584 | 7,828 |
| " 6 | 0,262 | 0,013 | 0,788 | 7,362 |
| " 7 | 0,275 | 0,005 | 0,816 | 4,084 |
| " 8 | 0,191 | 0,047 | 1,969 | 3,728 |

TABLA XXVII-D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín encontrados en huevos de pato porrón (*Aythya ferina*), águila imperial (*Aquila heliaca*), pato cuchara (*Anas clypeata*), charrán (*Sterna sp.*), avoceta (*Recurvirostra avosseta*), zampullín (*Podiceps sp.*), canastera (*Glareola pratincola*) y charrancito (*Sterna albifrons*) recogidos en el Coto de Doñana en mayo de 1973.

| <u>Especie</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|-----------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Pato porrón | 0,145 | | 0,440 | 1,474 |
| Aguila imperial | 0,273 | 0,066 | 2,003 | 5,124 |
| Pato cuchara | 0,014 | 0,005 | 0,722 | 1,520 |
| Charrán | 0,075 | 0,016 | 0,558 | 1,059 |
| Avoceta | 0,042 | 0,009 | 0,409 | 0,593 |
| Zampullín | 0,198 | 0,019 | 1,305 | 1,843 |
| Canastera | 0,103 | 0,009 | 1,510 | 2,225 |
| Charrancito | 0,233 | 0,020 | 1,500 | 5,235 |

TABLA XXVIII-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados encontrados en huevo de águila imperial (*Aquila heliaca*) recogido en el Coto de Doñana en mayo de 1974.

| <u>Especie</u> | <u>α HCH</u> | <u>δ HCH</u> | <u>póDDE</u> | <u>póTDE</u> | <u>póDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Aguila imperial | 0,021 | 0,186 | 5,897 | 0,402 | 0,027 | 1,621 |

TABLA XXVIII-B.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en huevo de águila imperial (*Aquila heliaca*) recogido en el Coto de Doñana en mayo de 1974.

| <u>Especie</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|-----------------|--------------|--------------|-------------------------|
| Aguila imperial | 0,207 | 6,326 | 8,154 |

El examen de los datos recogidos en las tablas anteriores nos permite efectuar una serie de comentarios acerca del significado de los mismos:

Una primera consideración evidente sobresale de las demás y consiste en la existencia, en todos los sustratos bióticos y abióticos -- examinados a lo largo de tres años, -- de niveles residuales de contaminantes organoclorados, tanto de origen agrícola como industrial. Dado que en la zona ocupada por la Reserva Biológica de Doñana no existen cultivos que hagan necesario el empleo de plaguicidas, cabe pensar que la contaminación detectada proviene de las zonas vecinas en las que se realizan aplicaciones fitosanitarias directas. Por otra parte, la dependencia hídrica de la Reserva respecto de las aguas del río Guadalquivir -- que se ha demostrado exhiben un espectro de contaminantes organoclorados enteramente análogo al encontrado en la Reserva -- nos induce a considerarla como la segunda razón que justifique la presencia de estos compuestos en el área estudiada.

El grupo de contaminantes clorados de origen agrícola es ta representado por los insecticidas organoclorados, dentro de los cuales es necesario establecer tres subgrupos en función de su estructura química:

El primero en importancia, tanto por la regularidad de su aparición en todas las muestras analizadas como por los ni

veles que en ellas alcanzan, es el del diclorodifeniletano -- (pp'DDT), su isómero op DDT y sus metabolitos pp'DDE y pp'TDE. El DDT, que encabeza el grupo de los insecticidas organoclorados en lo que se refiere a su persistencia en el medio, y que ocupa un lugar intermedio en cuanto a su toxicidad aguda, al menos para el hombre, se encuentra en el 9º puesto, atendiendo a su incidencia sobre la salud humana, en la clasificación de contaminantes hecha por Deyfruss (1972), pero indudablemente hay que modificar esta ordenación al considerar su acción sobre la avifauna.

En efecto, y ciñendonos al caso de las aves, existen numerosas evidencias que prueban el efecto pernicioso de este compuesto sobre su biología. Así, y en localidades en que se han hecho aplicaciones de DDT se ha observado que el envenenamiento directo se traduce en un vuelo dificultoso en torno a un área poco extensa que desemboca en una serie de convulsiones precursoras de la muerte con adopción de posturas características con las patas. Los efectos subletales en aves expuestas crónicamente a la acción del DDT se manifiestan por cambios en el comportamiento, en las funciones hepáticas, en el metabolismo de esteroides y en un retardo en la ovulación.

Se ignora en la actualidad si el diclorodifeniletano sufre en la Naturaleza procesos de degradación que lo transfor-

men en productos inocuos para los seres vivos, pero sí está -- ampliamente comprobado que en los sistemas biológicos pueden sufrir una desclorhidración transformandose en pp'DDE, el -- cual a su vez puede hidrogenarse dando lugar a la aparición -- del pp'TDE. Estos compuestos exhiben una persistencia en el -- medio semejante al DDT, pero el primero de ellos muestra un -- efecto adicional, particularmente grave sobre la avifauna. -- Así, el DDE incide sobre la reproducción de las aves, que re- sulta afectada por dos mecanismos (Peakall 1970): en primer -- lugar por la depresión de los niveles de estrogénos del to- rrente circulatorio, con el consiguiente decremento de las re- servas de Calcio durante las etapas precoces del proceso de -- cría, y, en segundo término, por los efectos inhibitorios que ejerce el DDE sobre la anhidrasa carbónica, enzima responsa- ble del depósito de Calcio en el oviducto en el momento de la formación de la cáscara del huevo. La suma de ambos efectos -- da como resultado la deposición tardía de huevos provistos de cáscaras anormalmente frágiles. La totalidad del proceso que- da recogido en la figura 12 . Se ha encontrado una clara co- rrelación entre el descenso de la tasa de reproducción en al- gunas aves y el espesor de la cáscara de sus huevos; este --- hecho, que se da con mayor frecuencia en las especies que ocu- pan eslabones tróficos superiores, explica en gran medida la rápida disminución de las poblaciones de un gran número de -- ellas.

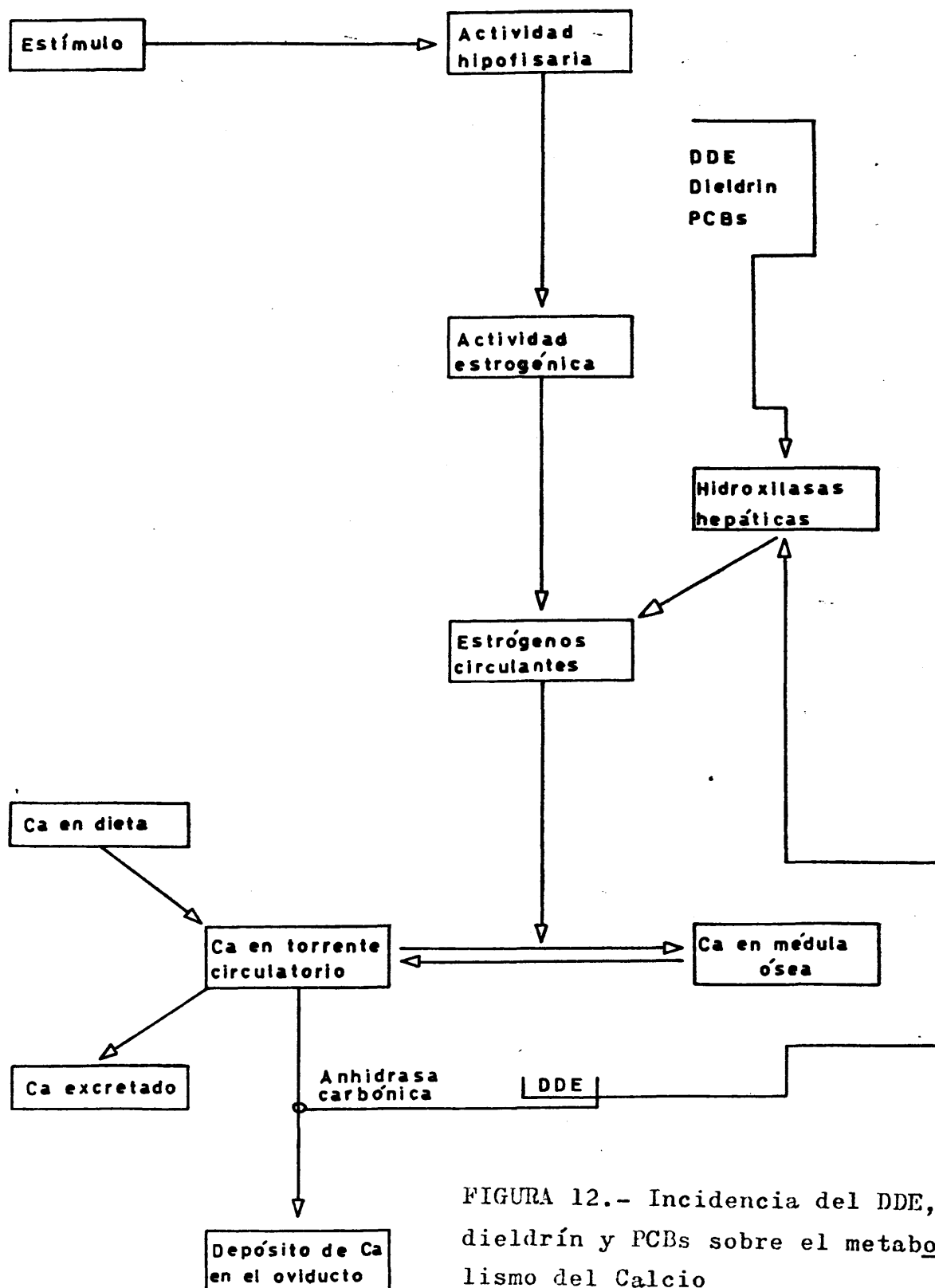


FIGURA 12.- Incidencia del DDE, dieldrin y PCBs sobre el metabolismo del Calcio

Los huevos recogidos en la Reserva Biológica de Doñana presentan unos niveles de DDE que son los más elevados de todo el conjunto de insecticidas detectados. Estos niveles varían en función de los hábitos alimenticios de las especies consideradas y, logicamente, alcanzan los valores máximos en los de águila imperial, lo que puede coadyuvar al fuerte descenso que ha sufrido la población de estas aves. De cualquier forma, el hecho de que el DDE haya sido detectado, formando parte de una variada gama de contaminantes, en todos los huevos analizados -- y en concentraciones que sobrepasan el umbral de las 0,5 ppm a partir del cual Blus et al. (1972) estiman que comienzan a producirse anomalías que dan lugar a disfunciones en el proceso de formación de la cáscara, con la consiguiente depresión de la fertilidad.-- permite afirmar -- que está teniendo lugar, de forma más o menos solapada e intensa, una disminución de la tasa de fertilidad de las especies muestreadas, lo que determina un descenso del número de ejemplares de las mismas. Sin embargo, las cantidades de DDT y derivados, hallados en los órganos y tejidos de las aves -- analizadas, que oscilan en función del eslabón que ocupan en las cadenas tróficas, se revelan como inferiores a las que la bibliografía facilita como responsables de mortandades en -- aves, si bien es indudable que ejercen una acción solapada y no beneficiosa sobre la vida de las especies. Así, considerado individualmente, el DDT alcanza niveles muy inferiores a --

las 50-80 ppm que Stickel et al (1969) correlacionan, en aves, con la mortalidad debida a la intoxicación con este compuesto, aunque a esta cifra se aproximan, sin embargo, algunos valores del subgrupo de los diclorodifeniletanos en conjunto.

El segundo subgrupo de insecticidas organoclorados está constituido por los derivados del hexaclorociclohexano, concretamente por el α HCH y el γ HCH (lindano). Los representantes de este subgrupo se presentan con una regularidad análoga a la exhibida por el diclorodifeniletano y derivados, en todas las especies examinadas, si bien al hacerlo a niveles --- cuantitativamente muy inferiores -- y al tener una toxicidad aguda y una persistencia en el medio menor que la de los subgrupos considerados -- hace que su importancia cualitativa -- sea asimismo más pequeña.

El tercer subgrupo es el de los insecticidas ciclodiénicos, formado -- dentro de los detectados -- por el aldrín, -- dieldrín, heptacloro y heptacloro epóxido. Este subgrupo queda caracterizado por unos niveles de contaminantes que son menores que los de los dos anteriores, así como por una acusada irregularidad en cuanto a su frecuencia de aparición en las muestras estudiadas. Esto es un factor positivo -- dentro del negativo que representa la simple existencia de contaminación -- ya que los insecticidas ciclodiénicos, si bien presentan --

una persistencia en el medio menor que la del DDT, manifiestan una toxicidad aguda superior a la de los subgrupos precisados.

Los contaminantes organoclorados de origen industrial están representados por los bifenilos policlorados (PCBs), compuestos que son empleados en multitud de procesos industriales y como mejorantes de las características de productos manufacturados. Los valores alcanzados por los PCBs son, en valor absoluto, más elevados (en la inmensa mayoría de los casos) que los de cualquier otro plaguicida considerado individualmente, si bien mucho menores que los encontrados por Presst (1970), en ejemplares de *Ardea cinerea* hallados muertos. Ahora bien, los PCBs al presentar una toxicidad menor que la del DDT, han de influir de forma menos perniciosa sobre la dinámica de los ecosistemas, hecho que, por otra parte, está contrarrestado por su diversificada utilización, que los hace de erradicación mucho más difícil que los insecticidas, al emplearse estos únicamente en la lucha contra las plagas, así como por su elevado tiempo de permanencia en el medio, sin sufrir, prácticamente, alteración alguna. Fuera de toda duda se encuentran sus efectos análogos a los del DDE sobre los mecanismos reproductores, pues aunque no son inhibidores de la anhidrasa carbónica, estimulan la producción de hidroxilasas hepáticas que reducen los niveles de estrógenos circu-

lantes.

Conviene pues, tener en cuenta que, al menos en lo que se refiere a su incidencia sobre el éxito reproductor de las aves de la Reserva, deben considerarse conjuntamente los niveles de DDE, PCBs y, pese a su escasa significación cuantitativa, el dieldrín, que según se ha demostrado (Peakall 1967), interfiere del mismo modo que los PCBs en el balance de estrógenos.

Comparando los niveles alcanzados por los insecticidas y PCBs en las muestras analizadas y recogidas en esta memoria, se puede afirmar que ninguno de ellos se acerca a los límites letales establecidos por la bibliografía como causantes directos de muertes de aves. Ahora bien, la simple presencia de -- compuestos xenobióticos insertos en la dinámica de los ecosistemas es indudable que ejerce un efecto perjudicial sobre el flujo de energía de dicho ecosistema (Odum 1972). Por otra -- parte, los contaminantes detectados no presentan acciones aisladas e independientes entre si, sino que influyen unos sobre otros, pudiendo dar lugar al hecho de que un número elevado -- de contaminantes a bajos niveles pueda originar males mayores que un único contaminante de naturaleza química análoga detectado a niveles cuantitativamente superiores.

En la tabla XXIX se comparan los datos obtenidos en esta memoria con los facilitados por Horn et al. (1973), en huevos de aves, comunes a ambos trabajos, que nidifican en el Coto de Doñana; según queda reflejado, no se aprecia ninguna discontinuidad de relevancia entre los valores reseñados y el aumento de algunos de los descritos en esta memoria respecto a los señalados por Horn puede atribuirse al intervalo de tiempo transcurrido --un año-- entre ambas tomas de muestras--teniendo en cuenta el incremento anual de productos organoclorados constatado.

La disección de las aves estudiadas (que ha quedado explicada en el apartado de Materiales y Métodos) tuvo por objeto constatar la existencia de una acumulación preferencial de los productos clorados en los distintos órganos y tejidos y, en efecto, en la mayoría de las aves los niveles más elevados se localizaron, por orden decreciente, en gónadas, tejido adiposo e hígado, lo cual puede correlacionarse con la liposolubilidad de los hidrocarburos organoclorados. Por el contrario, los niveles mínimos se encontraron en riñón y encéfalo. Dado que se ha comprobado la existencia de una correlación positiva entre contenido de contaminantes en el encéfalo y muerte (Vos y Koeman 1970, Dahlgren et al. 1972), es posible que esté sucediendo un deterioro irreversible de las poblaciones de aves a través de una depresión solapada de la reproducción, -

TABLA XXIX. Comparación entre los niveles medios (en ppm) de insecticidas organoclorados y PCBs descritos en esta Memoria y los detectados por Hoorn en huevos de aves comunes a ambos trabajos y recogidas en el Coto de Doñana en 1972 y 1973.

| <u>Muestra</u> | <u>αHCH</u> | <u>βHCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>DDE</u> | <u>TDE</u> | <u>DDT</u> | <u>PCB</u> |
|---------------------------------|-------------|-------------|--------------|------------|------------|------------|------------|
| Garza imperial (Hoorn 1972) | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 4,20 | 0,72 | 0,05 | 0,75 |
| Garza imperial (Hernández 1972) | 0,01 | 0,31 | 0,01 | 2,07 | 0,08 | 0,01 | 1,07 |
| Focha común (Hoorn 1972) | 0,01 | 0,13 | 0,01 | 0,18 | 0,01 | 0,03 | 0,42 |
| Focha común (Hernández 1972) | 0,03 | 0,01 | 0,07 | 0,37 | -- | 0,06 | 0,05 |
| Canastera (Hoorn 1972) | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,53 | 0,03 | 0,07 | 0,01 |
| Canastera (Hernández 1973) | 0,03 | 0,06 | -- | 1,36 | 0,03 | 0,11 | 0,60 |
| Charrancito (Hoorn 1972) | 0,02 | 0,03 | 0,01 | 2,24 | 0,12 | -- | 3,05 |
| Charrancito (Hernández 1973) | 0,08 | 0,14 | -- | 1,24 | 0,03 | 0,18 | 3,48 |

aunque ésta no se encuentre acompañada de mortalidades espectaculares.

Se ha llegado, pues, a una misma conclusión -- descenso de la tasa de reproducción -- a través de dos caminos diferentes: el que se deriva de la acumulación máxima de los compuestos clorados en las gónadas y el que hace referencia a la disminución del grosor de la cáscara de los huevos con cantidades significativas de DDE.

Por otra parte, y en relación con la mortandad de aves -- ocurrida en la Reserva Biológica de Doñana en el verano de -- 1973, cabe señalar que las cantidades halladas en varias aves encontradas muertas en aquella ocasión, no supone discontinuidad alguna en el ritmo de evolución de la contaminación por -- productos clorados, observada durante los tres años que abarcó este estudio. Por ello, no cabe culpar únicamente a los -- plaguicidas de aquella catástrofe ornítica, si bien es cierto que pudieron coadyuvar a lo acaecido si tenemos en cuenta el proceso de movilización de reservas grasas que tuvo lugar en aquel verano de intensa sequía y con una fuerte competencia por el alimento.

Agrupando las especies de aves recogidas en los años de 1972, 1973 y 1974 por sus hábitos alimenticios, se obtienen -- tres grandes subgrupos, a saber, depredadores (garza imperial y gaviota argéntea), fitófagos en sentido amplio, pues muchas de las especies incluidas en este subgrupo son eurípagas (án-- sar común, ánade real, ánade silbón, ánade rabudo, pato cuchara y cerceta común) y limícolas (archibebe común y aguja colinegra). Pues bien, esta clasificación se adapta de forma estimable a la que se podría hacer ordenando las especies por los niveles medios de compuestos organoclorados que presentan, como queda recogido en la figura 13. Esto confirma un hecho ya sobradamente conocido y que consiste en que las especies que

ocupan los eslabones tróficos superiores (depredadores) tienen una mayor capacidad de acumulación de contaminantes que aquellos que se encuentran en niveles tróficos más bajos (fitófagos y limícolas), tanto considerando el ejemplar en sí como sus huevos.

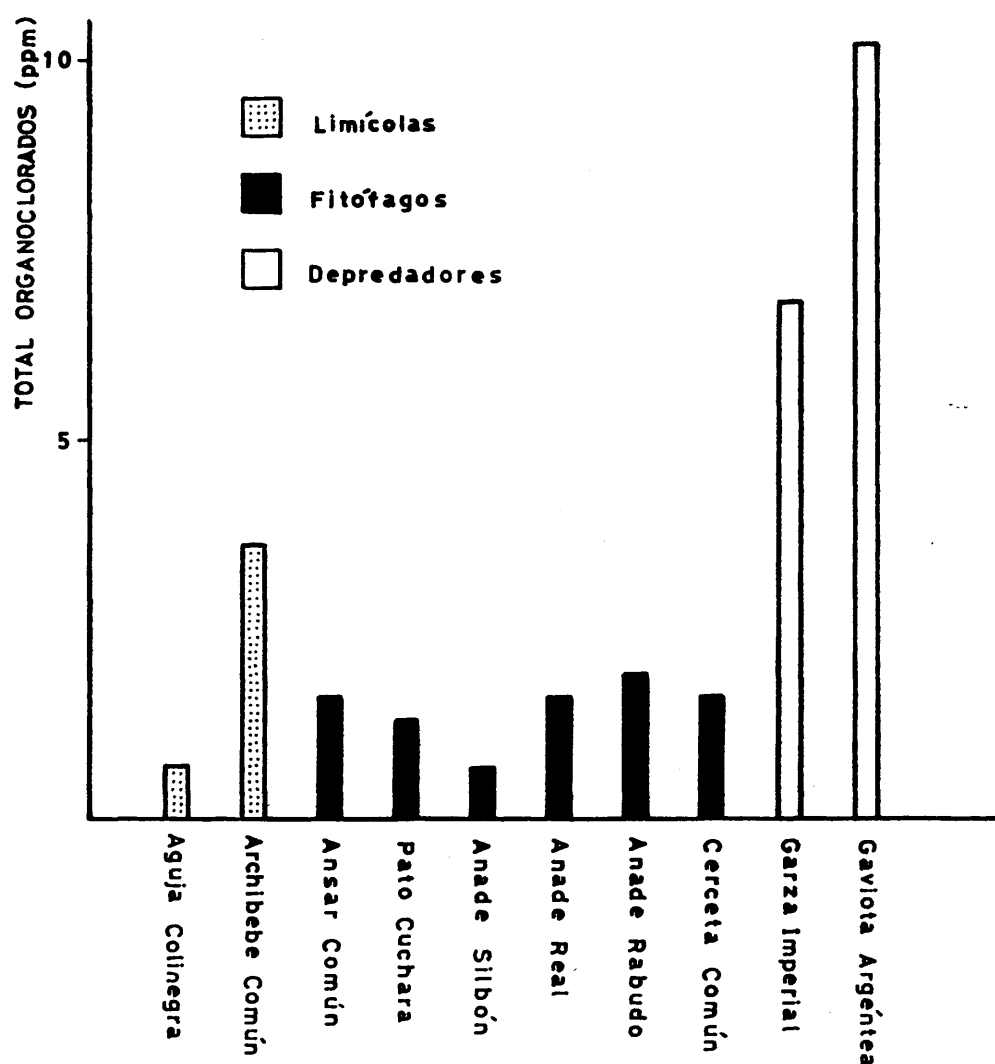


FIGURA 13.- Niveles medios totales de productos organoclorados detectados en las aves analizadas.

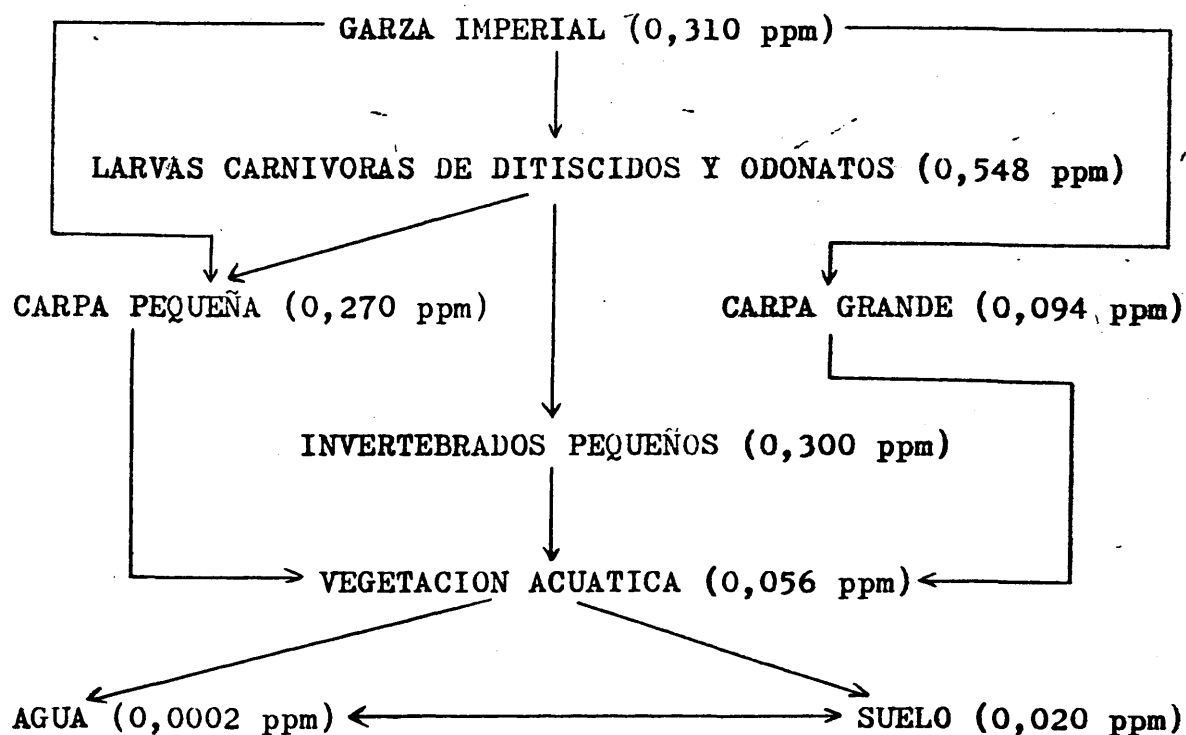


FIGURA 14.- Niveles medios de diclorodifeniletanos detectados en los distintos componentes de la cadena trófica estudiada.

En el muestreo llevado a cabo en mayo de 1972, se tomaron diferentes muestras de sustratos, tanto abióticos como bióticos, el conjunto de los cuales forman parte de una red trófica típica de las marismas del Guadalquivir. El examen de los resultados obtenidos permite constatar el fenómeno de la magnificación biológica, es decir la elevación de los niveles de contaminantes en estrecha correlación con la ascensión en la pirámide trófica. Este proceso, que se presenta de forma más clara al considerar el grupo del DDT unitariamente (ver

figura 14), no es tan espectacular como los que aporta la bibliografía al respecto; cabe explicar esta particularidad por el hecho de que en la zona ocupada por la Reserva Biológica de Doñana no tienen lugar aplicaciones fitosanitarias directas, ni es sede de ninguna otra actividad contaminante, por lo que toda la contaminación encontrada ha de ser, forzosamente, importada de las áreas vecinas.

Merece la pena comentar con alguna extensión los niveles detectados en algunos sustratos que forman parte de la cadena trófica precitada. En primer lugar, las cantidades totales de compuestos organoclorados que presentan la materia suspendida en agua (10,9 ppm) y el zooplancton (10,7 ppm) (ver tabla XV) pudieran estimarse como excesivas y fuera del lugar que les correspondería por el nivel trófico que ocupan; ahora --- también, el río Guadalquivir, después de su paso por Sevilla, -- presenta una delgada capa de aceite y petróleo en la que los hidrocarburos clorados -- muy solubles en estos productos --- se concentran hasta unos niveles 10000 veces más elevados que los encontrados en capas más profundas; dado que tanto el --- plancton vegetal como animal, que forma la base de la cadena de los alimentos, pasan parte de la noche muy cerca de la superficie, es muy probable que extraigan y concentren aún más los productos clorados que se encuentran presentes en la capa

superior.

Es también digno de mención el caso de los Odonatos, que exhiben los niveles de dieldrín más elevados de toda la cadena; asimismo es anómalo que todo el DDT, también superior al resto, lo sea en forma del isómero op DDT, mientras que no se detecta el pp'DDT, ni sus productos de transformación pp'DDE y pp'TDE.

Durante el tiempo abarcado por este estudio (27 meses), se ha constatado un aumento de los niveles totales de contaminantes organoclorados: Resulta difícil la evaluación concreta de este incremento, ya que varía en función de los hábitos -- alimenticios de las especies muestreadas. Así, logicamente, -- son la garza imperial y la gaviota argéntea -- especies depredadoras -- las que presentan el mayor ritmo de elevación --- anual que se ha calculado en 4,6 y 4,2 veces respectivamente. En las especies limícolas dicha tasa se ha cuantificado en -- 1,4 veces para el archibebe común, mientras que en los fitófagos es de 1,4 para el ánade real y 1,04 para el pato cuchara. En lo que hace referencia a los huevos de aves analizados, es preciso señalar que, en los dos casos en los que la comparación puede ser hecha (pato porrón y águila imperial recogidos con el intervalo de un año), el incremento es asimismo significativo, evaluandose en 1,31 y 1,59 veces respectivamente.

En la figura 15 se esquematiza, en función del tiempo, el incremento de los niveles totales de compuestos organoclorados detectados en las aves analizadas. Es difícil sustraerse a la impresión de alarma que sugiere su observación, ya que, por ejemplo, las garzas imperiales vieron incrementados sus niveles en 23 veces durante los 27 meses que abarcó su estudio.

La limitada amplitud de esta memoria no permite localizar geográficamente la zona-origen de los contaminantes hallados en las aves, ya que ello requeriría un estudio de mayor extensión. Ahora bien, dado que las especies que realizan grandes migraciones, como el ánsar común o el ánade silbón, presentan los niveles menos significativos de todos los encontrados, y especies que realizan desplazamientos de mucha menor amplitud, como la garza imperial, la gaviota argéntea o el archibebe común, exhiben, por el contrario, los niveles más elevados, es indiscutible que la contribución de nuestro país a los niveles de compuestos clorados que estas aves presentan no es en absoluto despreciable. Ello queda patentizado al examinar los niveles alcanzados por dos especies con el mismo tipo de alimentación como son la aguja colinegra y el archibebe común, ya que la primera, que es migradora, presenta niveles inferiores a los detectados en el segundo, de movilidad mucho más restringida. Todo ello sin olvidar la importante contribución que representa la variedad de hábitos tró-

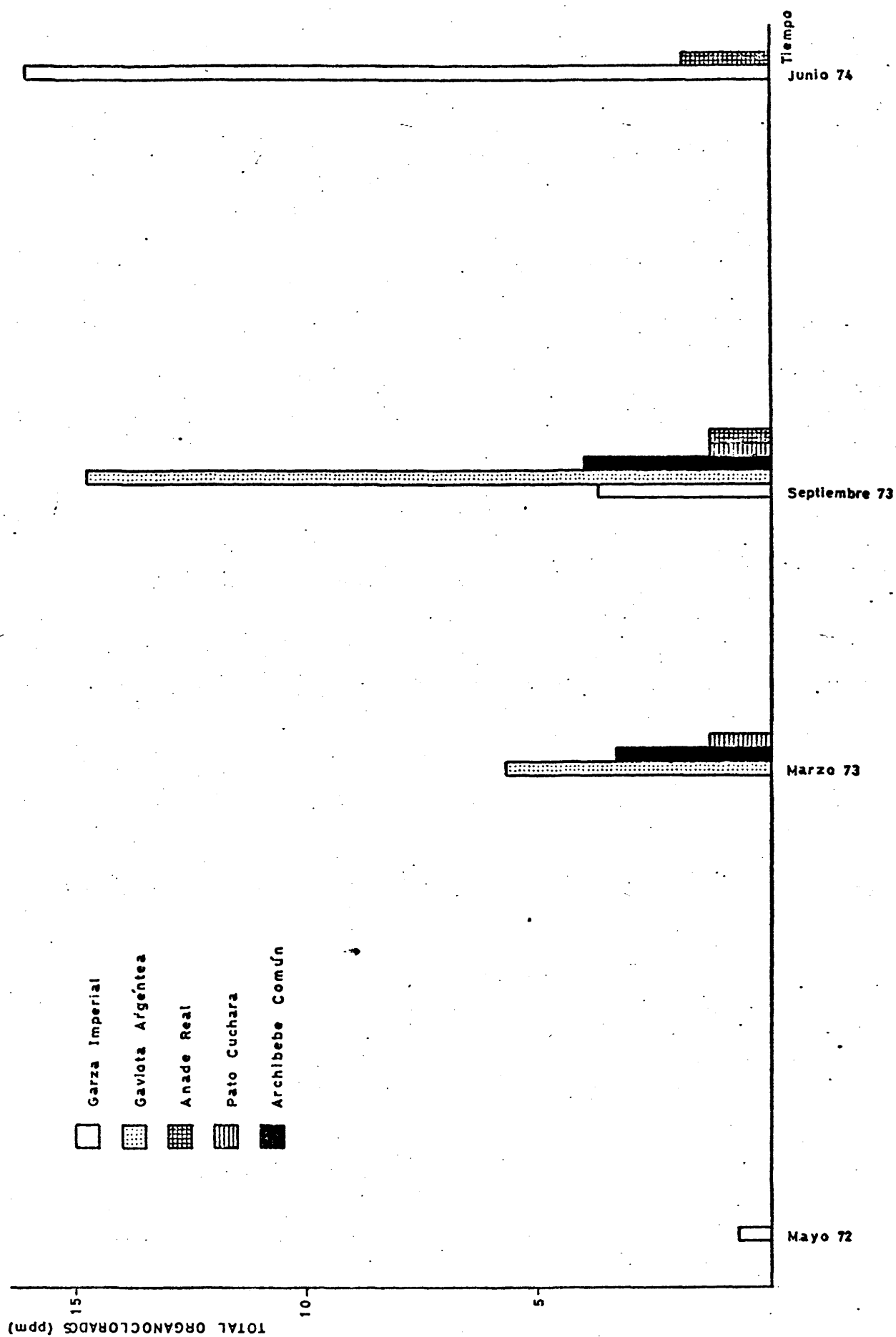


FIGURA 15.- Incremento, en función del tiempo, de los niveles totales de compuestos organoclorados detectados en las aves analizadas.

ficos.

Parece, pues, deducirse de lo aquí planteado, que el porvenir de la Reserva Biológica de Doñana se haya estrechamente ligado a las actividades agro-industriales que se desarrollen en las zonas vecinas. A este respecto cabe señalar que las -- perspectivas son, al menos por el momento, francamente desfavorables. Ya ha sido comentado que los niveles de productos -- organoclorados se incrementaron en los tres años que ha durado este estudio, por lo que parece indudable que el aumento -- de niveles de unos compuestos de incidencia tan acusada en la vida de las aves -- que parafraseando a Murado (1975) sería -- más apropiado llamar avicidas que insecticidas -- se revela -- como altamente deletéreo para la supervivencia de la avifauna radicada en la Reserva Biológica de Doñana.

3.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS COSTAS DEL SUR Y

SURESTE ESPAÑOL.

3.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS COSTAS DEL SUR Y SURESTE ESPAÑOL.

En la figura 5 se esquematizan las localidades del litoral español muestreadas y en la tabla XXX se recogen los parámetros biológicos, número y composición de los grupos formados con los ejemplares recolectados, lugar y fecha de captura de las especies analizadas.

En las tablas que siguen se recogen los resultados cromatográficos obtenidos expresados en ppm y referidos a peso húmedo, bien sean de insecticidas considerados individualmente o bien agrupados por su estructura química según el siguiente criterio de ordenación:

Σ HCH..... α HCH + γ HCH
 Σ Ciclodiénicos..... Aldrín + Dieldrín + Heptacloro
 Σ DDT..... pp'DDT + op DDT + pp'DDE + pp'TDE
 Σ Organoclorados..... Comprende la suma de todos los insecticidas organoclorados y de los bifenilos policlorados.

TABLA XXX.- Parámetros biológicos de las muestras recogidas en distintos puntos de la costa del sur y sureste español.

| <u>Especie</u> | <u>Longitud</u> <u>media(cm)</u> | <u>Peso me-</u> <u>dio (g)</u> | <u>% de</u> <u>grasa</u> | <u>nº de</u> <u>grupos</u> | <u>nº de ejempla-</u> <u>res por grupo</u> |
|--|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---|
| CADIZ MAYO DE 1972 | | | | | |
| Sardina (<i>Sardina pilchardus</i>) | 15,6 | 27,1 | 12,3 | 3 | 5 |
| Ostión (<i>Gryphaea angulata</i>) | 9,3 | 82,3 | 5,1 | 3 | 5 |
| Coquina (<i>Donax trunculus</i>) | 4,7 | 6,8 | 6,1 | 3 | 10 |
| Almeja (<i>Tapes decussatus</i>) | 3,8 | 8,3 | 9,1 | 3 | 10 |
| Navaja (<i>Solen sp.</i>) | 8,3 | 12,4 | 4,9 | 3 | 4 |
| CADIZ MARZO DE 1973 | | | | | |
| Sardina (<i>Sardina pilchardus</i>) | 17,1 | 33,4 | 10,6 | 3 | 5 |
| Ostión (<i>Gryphaea angulata</i>) | 9,4 | 89,2 | 4,8 | 4 | 5 |
| Coquina (<i>Donax trunculus</i>) | 4,3 | 5,9 | 8,1 | 2 | 10 |
| Almeja (<i>Tapes decussatus</i>) | 4,1 | 8,8 | 6,0 | 2 | 10 |
| Camarón (<i>Leander serratus</i>) | --- | --- | 9,0 | 2 | n (a) |
| MALAGA MARZO DE 1973 | | | | | |
| Sardina (<i>Sardina pilchardus</i>) | 14,6 | 18,6 | 10,4 | 3 | 5 |
| Boquerón (<i>Engraulis encrasicolus</i>) | 10,9 | 8,1 | 7,0 | 3 | 10 |
| Chanquete (<i>Aphia minuta</i>) | --- | --- | 7,0 | 3 | n (a) |
| Langostillo (<i>Cytherea chione</i>) | 5,8 | 37,1 | 6,5 | 2 | 5 |
| Chirla (<i>Venus gallina</i>) | 3,5 | 7,8 | 6,6 | 2 | 10 |
| Camarón (<i>Leander serratus</i>) | --- | --- | 6,7 | 3 | n (a) |

TABLA XXX.- (Continuación).

| <u>Especie</u> | <u>Longitud</u> <u>media (cm)</u> | <u>Peso me-</u> <u>dio (g)</u> | <u>% de</u> <u>grasa</u> | <u>nº de</u> <u>grupos</u> | <u>nº de ejempla-</u> <u>res por grupo</u> |
|--|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---|
| ALMERIA MARZO DE 1973 | | | | | |
| Chanquete (<i>Aphia minuta</i>) | --- | --- | 6,0 | 3 | n (a) |
| Gamba (<i>Parapenaeus longirostris</i>) | 8,3 | 3,8 | 10,2 | 3 | 10 |
| Globito (<i>Sepiola rondeleti</i>) | 4,2 | 4,9 | 8,3 | 3 | 10 |
| Volador (<i>Illex illecebrosus</i>) | 18,0 | 104,3 | 6,5 | 3 | 5 |
| Caracoles (<i>Cassidaria tyrrena</i>) | 7,1 | 47,1 | 4,6 | 2 | 5 |
| Camarón (<i>Leander serratus</i>) | --- | --- | 7,0 | 3 | n (a) |
| Quelvacho (<i>Centrophorus lussitanicus</i>) | 1 48,2 (b) | 438,3 (b) | --- | - | --- |
| " | 2 46,7 | 436,4 | --- | - | --- |
| " | 3 39,5 | 272,4 | --- | - | --- |
| " | 4 41,8 | 342,7 | --- | - | --- |
| CANTAGENA MARZO DE 1973 | | | | | |
| Sardina (<i>Sardina pilchardus</i>) | 11,7 | 18,3 | 14,4 | 6 | 5 |
| Chirrete (<i>Atherina</i> sp.) | 7,1 | 2,4 | 5,9 | 3 | 10 |
| Calamar (<i>Loligo</i> sp.) | 23,1 | 142,1 | 8,3 | 3 | 3 |
| Gamba (<i>Parapenaeus longirostris</i>) | 10,3 | 5,4 | 9,7 | 2 | 10 |
| Chirla (<i>Venus gallina</i>) | 2,9 | 6,3 | 7,8 | 3 | 10 |

(a): No fué contado el número de ejemplares por grupo. (b): En los quelvachos, la longitud y el peso expresados corresponden a los ejemplares considerados individualmente, siendo muchos los designados con los números 1 y 2 y hembras los correspondientes a los números 3 y 4.

TABLA XXXI-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en las muestras recogidas en el Golfo de Cádiz en mayo de 1972 y distribuidas en grupos.

| <u>Muestra</u> | | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hept.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|----------------|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Sardinas | 1 | 0,005 | 0,008 | | 0,019 | 0,006 | 0,078 | 0,023 | 0,287 |
| " | 2 | 0,009 | 0,010 | | 0,034 | 0,033 | 0,021 | 0,034 | 0,349 |
| " | 3 | 0,003 | 0,006 | | 0,010 | 0,034 | 0,049 | 0,039 | 0,161 |
| " | 4 | 0,001 | 0,002 | | 0,010 | 0,028 | 0,059 | 0,045 | 0,118 |
| Coquinas | 1 | 0,008 | 0,032 | | | 0,032 | 0,081 | 0,702 | 0,722 |
| " | 2 | 0,012 | 0,044 | 0,019 | | 0,038 | 0,082 | 0,933 | 0,749 |
| " | 3 | 0,002 | 0,016 | | | 0,026 | 0,046 | 0,566 | 0,666 |
| Almejas | 1 | 0,002 | 0,006 | | | 0,003 | 0,007 | 0,006 | 0,125 |
| " | 2 | 0,004 | 0,004 | | | 0,009 | 0,008 | 0,019 | 0,083 |
| " | 3 | 0,002 | 0,005 | | | 0,007 | 0,008 | 0,008 | 0,080 |
| Ostiones | 1 | 0,015 | 0,052 | 0,034 | | 0,012 | 0,031 | 0,201 | 0,373 |
| " | 2 | 0,012 | 0,048 | 0,031 | | 0,024 | 0,015 | 0,115 | 0,220 |
| " | 3 | 0,017 | 0,057 | 0,016 | | 0,018 | 0,034 | 0,122 | 0,353 |
| Navajas | 1 | 0,002 | 0,002 | 0,004 | | 0,004 | 0,007 | 0,016 | 0,136 |
| " | 2 | 0,001 | 0,002 | 0,003 | | 0,006 | 0,007 | 0,043 | 0,082 |
| " | 3 | 0,003 | 0,004 | 0,003 | | 0,005 | 0,007 | 0,009 | 0,103 |

TABLA XXXI-B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en las muestras recogidas en el Golfo de Cádiz en mayo de 1972.

| <u>Muestra</u> | | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hept.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|----------------|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Sardinas | | 0,004 | 0,007 | | 0,018 | 0,025 | 0,052 | 0,035 | 0,229 |
| Coquinas | | 0,007 | 0,031 | 0,006 | | 0,032 | 0,070 | 0,733 | 0,712 |
| Almejas | | 0,003 | 0,005 | | | 0,006 | 0,008 | 0,011 | 0,096 |
| Ostiones | | 0,015 | 0,052 | 0,027 | | 0,018 | 0,027 | 0,146 | 0,315 |
| Navajas | | 0,002 | 0,003 | 0,003 | | 0,005 | 0,007 | 0,023 | 0,107 |

TABLA XXXI-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en las muestras recogidas en el Golfo de Cádiz en mayo de 1972 y distribuidas en grupos.

| <u>Muestra</u> | | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ Ciclodiénicos</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|----------------|---|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Sardinas | 1 | 0,013 | 0,019 | 0,107 | 0,426 |
| " | 2 | 0,019 | 0,034 | 0,088 | 0,490 |
| " | 3 | 0,009 | 0,010 | 0,132 | 0,312 |
| " | 4 | 0,003 | 0,010 | 0,132 | 0,118 |
| Coquinas | 1 | 0,040 | | 0,815 | 1,577 |
| " | 2 | 0,056 | 0,019 | 1,053 | 1,877 |
| " | 3 | 0,018 | | 0,638 | 1,322 |
| Almejas | 1 | 0,008 | | 0,016 | 0,149 |
| " | 2 | 0,008 | | 0,036 | 0,127 |
| " | 3 | 0,007 | | 0,023 | 0,110 |
| Ostiones | 1 | 0,067 | 0,034 | 0,244 | 0,718 |
| " | 2 | 0,060 | 0,031 | 0,154 | 0,465 |
| " | 3 | 0,074 | 0,016 | 0,174 | 0,617 |
| Navajas | 1 | 0,004 | 0,004 | 0,027 | 0,171 |
| " | 2 | 0,003 | 0,003 | 0,056 | 0,144 |
| " | 3 | 0,007 | 0,003 | 0,021 | 0,134 |

TABLA XXXI-D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en las muestras recogidas en el Golfo de Cádiz en mayo de 1972.

| <u>Muestra</u> | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ Ciclodiénicos</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|----------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Sardinas | 0,011 | 0,018 | 0,112 | 0,370 |
| Coquinas | 0,038 | 0,006 | 0,835 | 1,591 |
| Almejas | 0,008 | | 0,025 | 0,129 |
| Ostiones | 0,067 | 0,027 | 0,191 | 0,600 |
| Navajas | 0,005 | 0,003 | 0,035 | 0,150 |

TABLA XXXII-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en las muestras recogidas en el Golfo de Cádiz en marzo de 1973 y distribuidas en grupos.

| <u>Muestra</u> | | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hept.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|----------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Camarones | 1 | 0,021 | 0,031 | 0,001 | | 0,031 | 0,021 | 0,048 | 0,420 |
| " | 2 | 0,019 | 0,031 | 0,002 | | 0,021 | 0,024 | 0,066 | 0,422 |
| Sardinas | 1 | 0,004 | 0,010 | 0,003 | 0,001 | 0,058 | 0,024 | 0,126 | 0,627 |
| " | 2 | 0,004 | 0,010 | 0,003 | 0,001 | 0,063 | 0,036 | 0,052 | 0,420 |
| " | 3 | 0,001 | 0,004 | 0,001 | 0,001 | 0,040 | 0,020 | 0,068 | 0,274 |
| Coquinas | 1 | 0,020 | 0,029 | 0,002 | | 0,014 | 0,054 | 0,090 | 0,796 |
| " | 2 | 0,011 | 0,022 | 0,001 | | 0,005 | 0,030 | 0,044 | 0,438 |
| Almejas | 1 | 0,008 | 0,009 | 0,003 | | 0,010 | | 0,046 | 0,497 |
| " | 2 | 0,006 | 0,009 | 0,005 | | 0,007 | | 0,072 | 0,273 |
| Ostiones | 1 | 0,002 | 0,003 | | | 0,010 | 0,067 | 0,124 | 0,383 |
| " | 2 | 0,001 | 0,001 | | | 0,011 | 0,068 | 0,218 | 0,368 |
| " | 3 | 0,004 | 0,007 | 0,002 | 0,003 | 0,012 | 0,078 | 0,119 | 0,299 |
| " | 4 | 0,006 | 0,010 | 0,003 | 0,002 | 0,014 | 0,080 | 0,328 | 0,355 |

TABLA XXXII-B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en las muestras recogidas en el Golfo de Cádiz en marzo de 1973.

| <u>Muestra</u> | | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hept.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|----------------|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Camarones | | 0,020 | 0,031 | 0,002 | | 0,026 | 0,022 | 0,057 | 0,421 |
| Sardinas | | 0,003 | 0,008 | 0,002 | 0,001 | 0,054 | 0,027 | 0,082 | 0,440 |
| Coquinas | | 0,015 | 0,026 | 0,002 | | 0,009 | 0,042 | 0,067 | 0,617 |
| Almejas | | 0,007 | 0,009 | 0,004 | | 0,009 | | 0,059 | 0,385 |
| Ostiones | | 0,003 | 0,005 | 0,001 | 0,002 | 0,012 | 0,073 | 0,197 | 0,351 |

TABLA XXXII-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en las muestras recogidas en el Golfo de Cádiz en marzo de 1973 y distribuidas en grupos.

| <u>Muestra</u> | | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|----------------|---|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Camarones | 1 | 0,052 | 0,001 | 0,100 | 0,573 |
| " | 2 | 0,050 | 0,002 | 0,111 | 0,585 |
| Sardinas | 1 | 0,014 | 0,004 | 0,208 | 0,853 |
| " | 2 | 0,014 | 0,004 | 0,151 | 0,589 |
| " | 3 | 0,005 | 0,002 | 0,128 | 0,409 |
| Coquinas | 1 | 0,049 | 0,002 | 0,158 | 1,005 |
| " | 2 | 0,033 | 0,001 | 0,079 | 0,551 |
| Almejas | 1 | 0,017 | 0,003 | 0,056 | 0,573 |
| " | 2 | 0,015 | 0,005 | 0,079 | 0,372 |
| Ostiones | 1 | 0,005 | | 0,201 | 0,589 |
| " | 2 | 0,002 | | 0,297 | 0,667 |
| " | 3 | 0,011 | 0,005 | 0,209 | 0,524 |
| " | 4 | 0,016 | 0,005 | 0,422 | 0,798 |

TABLA XXXII-D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en las muestras recogidas en el Golfo de Cádiz en marzo de 1973.

| <u>Muestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|----------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Camarones | 0,051 | 0,002 | 0,105 | 0,579 |
| Sardinas | 0,011 | 0,003 | 0,163 | 0,617 |
| Coquinas | 0,041 | 0,002 | 0,118 | 0,778 |
| Almejas | 0,016 | 0,004 | 0,068 | 0,473 |
| Ostiones | 0,008 | 0,003 | 0,282 | 0,644 |

TABLA XXXIII-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en las muestras recogidas en Málaga en marzo de 1973 y distribuidas en grupos.

| <u>Muestra</u> | | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hept.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>opDDT</u> | <u>PCB</u> |
|----------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Boquerones | 1 | 0,005 | 0,010 | 0,003 | 0,003 | 0,123 | 0,052 | 0,199 | | 0,506 |
| " | 2 | 0,003 | 0,006 | 0,006 | 0,001 | 0,065 | 0,050 | 0,126 | | 0,661 |
| " | 3 | 0,009 | 0,013 | 0,006 | 0,002 | 0,150 | 0,132 | 0,289 | | 0,258 |
| Chanquetes | 1 | 0,001 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,014 | 0,006 | 0,028 | | 0,080 |
| " | 2 | 0,001 | 0,004 | 0,008 | 0,001 | 0,005 | 0,005 | 0,024 | | 0,194 |
| " | 3 | 0,001 | 0,003 | 0,002 | 0,001 | 0,005 | 0,004 | 0,029 | | 0,115 |
| Camarones | 1 | 0,002 | 0,008 | | 0,005 | 0,015 | | 0,020 | | 0,190 |
| " | 2 | 0,003 | 0,010 | | 0,006 | 0,010 | | 0,012 | | 0,154 |
| " | 3 | 0,003 | 0,009 | | 0,005 | 0,010 | | 0,009 | | 0,103 |
| Langostil. | 1 | 0,017 | 0,024 | 0,001 | 0,001 | 0,012 | | 0,039 | | 0,283 |
| " | 2 | 0,001 | 0,004 | 0,003 | 0,001 | 0,009 | | 0,049 | | 0,164 |
| Chirlas | 1 | 0,001 | 0,002 | 0,002 | | 0,018 | 0,010 | 0,029 | | 1,197 |
| " | 2 | 0,001 | 0,006 | 0,002 | <u>Aldr.</u> | 0,031 | 0,016 | 0,087 | | 1,117 |
| Sardinas | 1 | 0,005 | 0,007 | 0,001 | 0,001 | 0,304 | 0,064 | 0,052 | 0,021 | 0,607 |
| " | 2 | 0,006 | 0,007 | 0,003 | 0,001 | 0,249 | 0,068 | 0,091 | 0,025 | 0,593 |
| " | 3 | 0,008 | 0,010 | 0,011 | 0,002 | 0,206 | 0,088 | 0,164 | 0,034 | 0,608 |

TABLA XXXIII-B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en muestras recogidas en Málaga en marzo de 1973.

| <u>Muestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hept.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>opDDT</u> | <u>PCB</u> |
|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Boquerones | 0,006 | 0,010 | 0,005 | 0,002 | 0,113 | 0,078 | 0,205 | | 0,475 |
| Chanquetes | 0,001 | 0,003 | 0,004 | 0,001 | 0,008 | 0,005 | 0,027 | | 0,130 |
| Camarones | 0,003 | 0,009 | | 0,005 | 0,012 | | 0,014 | | 0,149 |
| Langostillos | 0,009 | 0,014 | 0,002 | 0,001 | 0,011 | | 0,044 | | 0,223 |
| Chirlas | 0,001 | 0,004 | 0,002 | <u>Aldr.</u> | 0,025 | 0,013 | 0,058 | | 1,157 |
| Sardinas | 0,006 | 0,008 | 0,005 | 0,001 | 0,253 | 0,073 | 0,102 | 0,027 | 0,603 |

TABLA XXXIII-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en las muestras recogidas en Málaga en marzo de 1973 y distribuidas en grupos.

| <u>Muestra</u> | | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ Ciclodiénicos</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|----------------|---|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Boquerones | 1 | 0,015 | 0,006 | 0,374 | 0,901 |
| " | 2 | 0,009 | 0,007 | 0,241 | 0,918 |
| " | 3 | 0,022 | 0,008 | 0,571 | 0,859 |
| Chanquetes | 1 | 0,004 | 0,003 | 0,048 | 0,135 |
| " | 2 | 0,005 | 0,009 | 0,034 | 0,242 |
| " | 3 | 0,004 | 0,003 | 0,038 | 0,160 |
| Camarones | 1 | 0,010 | 0,005 | 0,035 | 0,240 |
| " | 2 | 0,013 | 0,006 | 0,022 | 0,195 |
| " | 3 | 0,012 | 0,005 | 0,019 | 0,139 |
| Langostillos | 1 | 0,041 | 0,002 | 0,051 | 0,377 |
| " | 2 | 0,005 | 0,004 | 0,058 | 0,231 |
| Chirlas | 1 | 0,003 | 0,002 | 0,057 | 1,259 |
| " | 2 | 0,007 | 0,002 | 0,134 | 1,260 |
| Sardinas | 1 | 0,012 | 0,002 | 0,441 | 1,062 |
| " | 2 | 0,013 | 0,004 | 0,433 | 1,043 |
| " | 3 | 0,018 | 0,013 | 0,492 | 1,131 |

TABLA XXXIII-D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín encontrados en las muestras recogidas en Málaga en marzo de 1973.

| <u>Muestra</u> | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ Ciclodiénicos</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|----------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Boquerones | 0,016 | 0,007 | 0,396 | 0,894 |
| Chanquetes | 0,004 | 0,005 | 0,040 | 0,179 |
| Camarones | 0,012 | 0,005 | 0,026 | 0,196 |
| Langostillos | 0,023 | 0,003 | 0,055 | 0,304 |
| Chirlas | 0,005 | 0,002 | 0,096 | 1,260 |
| Sardinas | 0,014 | 0,006 | 0,455 | 1,078 |

TABLA XXXIV-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de *Centrophorus lussitanicus* recogidos en Almería en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>β HCH</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Quelvacho 1 músculo | 0,024 | 0,045 | 0,033 | | 0,145 | 1,249 |
| " 2 " | 0,020 | 0,049 | 0,054 | 0,015 | 0,085 | 1,176 |
| " 3 " | 0,083 | 0,218 | 0,050 | | 0,175 | 0,247 |
| " 4 " | 0,029 | 0,084 | 0,046 | 0,007 | 0,242 | 0,597 |
| " 1 hígado | 0,046 | 0,113 | 1,451 | 0,439 | 2,493 | |
| " 2 " | 0,061 | 0,047 | 0,757 | 0,635 | 4,896 | |
| " 3 " | 0,145 | 0,389 | 0,914 | 0,062 | 1,081 | |
| " 4 " | 0,062 | 0,166 | 4,119 | 0,601 | 2,049 | |
| " 1 riñón | 0,064 | 0,102 | 0,091 | 0,031 | 0,217 | 1,610 |
| " 2 " | 0,112 | 0,203 | 0,376 | 0,075 | 0,856 | 6,383 |
| " 3 " | 0,214 | 0,375 | 0,505 | 0,136 | 0,744 | 16,788 |
| " 4 " | 0,298 | 0,423 | 0,417 | 0,074 | 0,677 | 5,855 |
| " 1 encéfalo | 0,070 | 0,106 | 0,037 | | 0,826 | 2,644 |
| " 2 " | 0,082 | 0,148 | 0,048 | | 0,189 | 2,093 |
| " 3 " | 0,150 | 0,248 | 0,031 | | 0,349 | 0,968 |
| " 4 " | 0,197 | 0,343 | 0,060 | | 0,742 | 1,425 |

TABLA XXXIV-A.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en submuestras de *Centrophorus lussitanicus* recogidas en Almería en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>α HCH</u> | <u>β HCH</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>PCB</u> |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Quelvacho músculo | 0,039 | 0,099 | 0,046 | 0,005 | 0,162 | 0,817 |
| " hígado | 0,078 | 0,179 | 3,310 | 0,434 | 2,630 | |
| " riñón | 0,172 | 0,276 | 0,347 | 0,079 | 0,624 | 7,659 |
| " encéfalo | 0,125 | 0,211 | 0,044 | | 0,526 | 1,783 |

TABLA XXXIV-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de *Centrophorus lussitanicus* recogidas en Almería en marzo de 1973 y consideradas individualmente.

| <u>Submuestra</u> | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|---------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| Quelvacho 1 músculo | 0,069 | 0,178 | 1,496 |
| " 2 " | 0,069 | 0,154 | 1,399 |
| " 3 " | 0,301 | 0,225 | 0,773 |
| " 4 " | 0,113 | 0,295 | 1,005 |
| " 1 hígado | 0,159 | 4,383 | 4,542 |
| " 2 " | 0,108 | 6,288 | 6,396 |
| " 3 " | 0,534 | 2,057 | 2,591 |
| " 4 " | 0,228 | 6,769 | 6,997 |
| " 1 riñón | 0,166 | 0,339 | 2,115 |
| " 2 " | 0,315 | 1,307 | 8,005 |
| " 3 " | 0,589 | 1,385 | 18,762 |
| " 4 " | 0,721 | 1,168 | 7,744 |
| " 1 encéfalo | 0,176 | 0,863 | 3,683 |
| " 2 " | 0,230 | 0,237 | 2,560 |
| " 3 " | 0,398 | 0,380 | 1,746 |
| " 4 " | 0,540 | 0,802 | 2,767 |

TABLA XXXIV-D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en submuestras de *Centrophorus lussitanicus* recogidas en Almería en marzo de 1973.

| <u>Submuestra</u> | <u>≤ HCH</u> | <u>≤ DDT</u> | <u>≤ Organoclorados</u> |
|-------------------|--------------|--------------|-------------------------|
| Quelvacho músculo | 0,138 | 0,213 | 1,168 |
| " hígado | 0,257 | 4,874 | 5,131 |
| " riñón | 0,448 | 1,050 | 9,157 |
| " encéfalo | 0,336 | 0,570 | 2,689 |

TABLA XXXV-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados encontrados en las muestras recogidas en Almería en marzo de 1973 y distribuidas en grupos.

| <u>Muestra</u> | | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hept.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>opDDT</u> | <u>PCB</u> |
|----------------|---|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|------------|
| Chanquetes | 1 | 0,003 | 0,009 | 0,009 | | 0,010 | | 0,023 | 0,013 | 0,167 |
| " | 2 | 0,001 | 0,003 | 0,002 | | 0,003 | | 0,019 | 0,009 | 0,100 |
| " | 3 | 0,003 | 0,008 | 0,002 | | 0,009 | | 0,018 | 0,011 | 0,101 |
| Gambas | 1 | 0,009 | 0,017 | 0,004 | 0,009 | 0,013 | | 0,013 | | 0,075 |
| " | 2 | 0,003 | 0,013 | 0,002 | 0,005 | 0,008 | | 0,013 | | 0,147 |
| " | 3 | 0,006 | 0,015 | 0,003 | 0,006 | 0,013 | | 0,015 | | 0,302 |
| Globitos | 1 | 0,014 | 0,029 | 0,026 | 0,002 | 0,020 | 0,005 | 0,022 | 0,003 | 0,173 |
| " | 2 | 0,003 | 0,007 | 0,002 | 0,004 | 0,023 | 0,015 | 0,066 | 0,006 | 0,269 |
| " | 3 | 0,002 | 0,006 | 0,002 | 0,003 | 0,020 | 0,012 | 0,074 | 0,007 | 0,285 |
| Voladores | 1 | 0,001 | 0,004 | | | 0,020 | 0,002 | 0,035 | | 0,273 |
| " | 2 | 0,002 | 0,006 | | | 0,018 | 0,005 | 0,032 | | 0,217 |
| " | 3 | 0,001 | 0,005 | | | 0,012 | 0,005 | 0,039 | | 0,215 |
| Caracoles | 1 | 0,002 | 0,005 | 0,001 | | 0,006 | | 0,018 | | 0,151 |
| " | 2 | 0,002 | 0,006 | 0,001 | | 0,008 | | 0,032 | | 0,168 |
| Camarones | 1 | 0,008 | 0,011 | 0,003 | 0,002 | 0,028 | | 0,046 | <u>Aldr.</u> 0,001 | 0,351 |
| " | 2 | 0,006 | 0,010 | 0,002 | 0,002 | 0,014 | | 0,029 | 0,001 | 0,173 |
| " | 3 | 0,009 | 0,007 | 0,001 | 0,002 | 0,012 | | 0,031 | 0,001 | 0,163 |

TABLA XXXV-B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en las muestras recogidas en Almería en marzo de 1973.

| <u>Muestra</u> | | <u>α HCH</u> | <u>γ HCH</u> | <u>Diel.</u> | <u>Hept.</u> | <u>ppDDE</u> | <u>ppTDE</u> | <u>ppDDT</u> | <u>opDDT</u> | <u>PCB</u> |
|----------------|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|
| Quelvachos | | 0,104 | 0,191 | | | 0,937 | 0,129 | 0,986 | | 2,564 |
| Chanquetes | | 0,002 | 0,007 | 0,004 | | 0,008 | | 0,020 | 0,011 | 0,122 |
| Gambas | | 0,006 | 0,015 | 0,003 | 0,007 | 0,011 | | 0,013 | | 0,175 |
| Globitos | | 0,006 | 0,014 | 0,010 | 0,003 | 0,021 | 0,011 | 0,054 | 0,005 | 0,242 |
| Voladores | | 0,001 | 0,005 | | | 0,017 | 0,004 | 0,035 | | 0,235 |
| Caracoles | | 0,002 | 0,006 | 0,001 | | 0,007 | | 0,025 | <u>Aldr.</u> | 0,160 |
| Camarones | | 0,008 | 0,009 | 0,002 | 0,002 | 0,018 | | 0,036 | 0,001 | 0,229 |

TABLA XXXV-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en las muestras recogidas en Almería en marzo de 1973 y distribuidas en grupos.

| <u>Muestra</u> | | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|----------------|---|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Chanquetes | 1 | 0,012 | 0,009 | 0,046 | 0,234 |
| " | 2 | 0,004 | 0,002 | 0,031 | 0,137 |
| " | 3 | 0,011 | 0,002 | 0,038 | 0,152 |
| Gambas | 1 | 0,026 | 0,006 | 0,026 | 0,140 |
| " | 2 | 0,016 | 0,007 | 0,021 | 0,191 |
| " | 3 | 0,021 | 0,009 | 0,028 | 0,360 |
| Globitos | 1 | 0,043 | 0,028 | 0,050 | 0,294 |
| " | 2 | 0,010 | 0,006 | 0,110 | 0,395 |
| " | 3 | 0,008 | 0,005 | 0,113 | 0,411 |
| Voladores | 1 | 0,005 | | 0,057 | 0,335 |
| " | 2 | 0,008 | | 0,055 | 0,280 |
| " | 3 | 0,006 | | 0,056 | 0,277 |
| Caracoles | 1 | 0,007 | 0,001 | 0,024 | 0,183 |
| " | 2 | 0,008 | 0,001 | 0,040 | 0,217 |
| Camarones | 1 | 0,019 | 0,006 | 0,074 | 0,450 |
| " | 2 | 0,016 | 0,005 | 0,043 | 0,237 |
| " | 3 | 0,016 | 0,004 | 0,043 | 0,226 |

TABLA XXXV-D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en las muestras recogidas en Almería en marzo de 1973.

| <u>Muestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|----------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Quelvachos | 0,295 | | 2,052 | 4,911 |
| Chanquetes | 0,009 | 0,004 | 0,039 | 0,174 |
| Gambas | 0,021 | 0,010 | 0,024 | 0,230 |
| Globitos | 0,020 | 0,013 | 0,091 | 0,366 |
| Voladores | 0,006 | | 0,056 | 0,297 |
| Caracoles | 0,008 | 0,001 | 0,032 | 0,201 |
| Camarones | 0,017 | 0,005 | 0,054 | 0,305 |

TABLA XXXVI-A.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en las muestras recogidas en Cartagena en marzo de 1973 y distribuidas en grupos.

| Muestra | | α HCH | δ HCH | Diel. | Hept. | ppDDE | ppTDE | ppDDT | opDDT | PCB |
|-----------|---|--------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Calamares | 1 | 0,002 | 0,006 | 0,004 | | 0,009 | | 0,021 | | 0,148 |
| " | 2 | 0,008 | 0,012 | 0,002 | | 0,003 | | 0,013 | | 0,115 |
| " | 3 | 0,001 | 0,007 | 0,003 | | 0,005 | | 0,023 | | 0,091 |
| Chirretes | 1 | 0,003 | 0,007 | 0,011 | 0,002 | 0,103 | 0,037 | 0,362 | | 0,751 |
| " | 2 | 0,004 | 0,007 | 0,006 | 0,005 | 0,025 | 0,020 | 0,096 | | 0,398 |
| " | 3 | 0,007 | 0,013 | 0,015 | 0,003 | 0,067 | 0,042 | 0,183 | | 0,440 |
| Chirlas | 1 | 0,005 | 0,022 | 0,007 | 0,005 | 0,048 | 0,006 | 0,056 | 0,003 | 0,238 |
| " | 2 | 0,018 | 0,033 | 0,013 | 0,006 | 0,054 | 0,008 | 0,068 | | 0,293 |
| " | 3 | 0,002 | 0,008 | 0,005 | 0,001 | 0,040 | 0,003 | 0,052 | 0,003 | 0,157 |
| Gambas | 1 | 0,004 | 0,002 | 0,002 | 0,003 | 0,015 | | 0,008 | | 0,186 |
| " | 2 | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,013 | | 0,009 | | 0,187 |
| Sardinas | 1 | 0,006 | 0,009 | | | 0,254 | 0,018 | 0,046 | | 0,622 |
| " | 2 | 0,002 | 0,012 | | | 0,192 | 0,035 | 0,040 | | 0,640 |
| " | 3 | 0,005 | 0,006 | | | 0,124 | 0,040 | 0,038 | | 0,521 |
| " | 4 | 0,002 | 0,010 | 0,006 | | 0,125 | 0,016 | 0,027 | | 0,622 |
| " | 5 | 0,001 | 0,003 | 0,005 | | 0,140 | 0,029 | 0,065 | | 0,456 |
| " | 6 | 0,002 | 0,003 | 0,005 | | 0,135 | 0,018 | 0,092 | | 0,482 |

TABLA XXXVI-B.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados, encontrados en las muestras recogidas en Cartagena en marzo de 1973.

| Muestra | | α HCH | δ HCH | Diel. | Hept. | ppDDE | ppTDE | ppDDT | opDDT | PCB |
|-----------|--|--------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Calamares | | 0,004 | 0,008 | 0,003 | | 0,006 | | 0,019 | | 0,118 |
| Chirretes | | 0,005 | 0,009 | 0,011 | 0,003 | 0,065 | 0,033 | 0,213 | | 0,530 |
| Chirlas | | 0,008 | 0,021 | 0,008 | 0,004 | 0,047 | 0,006 | 0,059 | 0,002 | 0,229 |
| Gambas | | 0,004 | 0,003 | 0,002 | 0,002 | 0,014 | | 0,009 | | 0,186 |
| Sardinas | | 0,003 | 0,007 | 0,003 | | 0,162 | 0,026 | 0,051 | | 0,577 |

TABLA XXXVI-C.- Niveles, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en las muestras recogidas en Cartagena en marzo de 1973 y distribuidas en grupos.

| <u>Muestra</u> | | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|----------------|---|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Calamares | 1 | 0,008 | 0,004 | 0,030 | 0,190 |
| " | 2 | 0,020 | 0,002 | 0,016 | 0,153 |
| " | 3 | 0,008 | 0,003 | 0,028 | 0,130 |
| Chirretes | 1 | 0,010 | 0,013 | 0,502 | 1,276 |
| " | 2 | 0,011 | 0,011 | 0,141 | 0,561 |
| " | 3 | 0,020 | 0,018 | 0,292 | 0,770 |
| Chirlas | 1 | 0,027 | 0,012 | 0,113 | 0,390 |
| " | 2 | 0,051 | 0,019 | 0,130 | 0,493 |
| " | 3 | 0,010 | 0,006 | 0,098 | 0,271 |
| Gambas | 1 | 0,006 | 0,005 | 0,023 | 0,220 |
| " | 2 | 0,007 | 0,004 | 0,022 | 0,220 |
| Sardinas | 1 | 0,015 | | 0,318 | 0,955 |
| " | 2 | 0,014 | | 0,267 | 0,921 |
| " | 3 | 0,011 | | 0,202 | 0,734 |
| " | 4 | 0,012 | 0,006 | 0,168 | 0,808 |
| " | 5 | 0,004 | 0,005 | 0,234 | 0,699 |
| " | 6 | 0,005 | 0,005 | 0,245 | 0,737 |

TABLA XXXVI-D.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas organoclorados y bifenilos policlorados reunidos en grupos de estructura afín, encontrados en las muestras recogidas en Cartagena en marzo de 1973.

| <u>Muestra</u> | <u>Σ HCH</u> | <u>Σ Ciclodiénicos</u> | <u>Σ DDT</u> | <u>Σ Organoclorados</u> |
|----------------|--------------|------------------------|--------------|-------------------------|
| Calamares | 0,012 | 0,003 | 0,025 | 0,158 |
| Chirretes | 0,014 | 0,014 | 0,311 | 0,868 |
| Chirlas | 0,029 | 0,012 | 0,114 | 0,384 |
| Gambas | 0,007 | 0,004 | 0,023 | 0,220 |
| Sardinas | 0,010 | 0,003 | 0,239 | 0,809 |

El examen de los datos precedentes permite constatar una serie de tendencias difícilmente atribuibles a fluctuación estadística de los resultados:

En primer lugar, se ha detectado la presencia -- en todas las muestras analizadas -- de una amplia gama de contaminantes organoclorados que se extiende con una marcada uniformidad a todas las especies muestreadas. Dado que dichas especies están incluidas en diferentes eslabones de las redes tróficas marinas, no parece aventurado afirmar que esta contaminación por productos clorados se encuentra presente también -- en niveles tróficos inferiores a los estudiados e incluso en los sustratos abióticos que soportan a los ecosistemas marinos.

Los productos clorados hallados pueden dividirse, por el ámbito de su empleo y con el objeto de facilitar el estudio -- de los niveles encontrados, en contaminantes de origen industrial (PCBs) y de origen agrícola (plaguicidas) aunque la diferenciación no sea taxativa al emplearse los PCBs en algunas formulaciones fitosanitarias como agentes mejorantes de sus cualidades biocidas.

La presencia de los PCBs en las muestras analizadas es -- una característica que se repite de forma constante a lo largo de todas ellas, con la sola excepción del hígado de los quelvachos en los que -- sorprendentemente -- no fueron detec

tados, pese a que sí lo fueron en otros órganos y tejidos de los mismos ejemplares, y en concentraciones significativas, -- como son las 7,6 ppm encontradas en el riñón de dichos quelvachos.

Considerados individualmente, los PCBs presentan los niveles más elevados que los de cualquier otro compuesto. Esta importancia cuantitativa no va acompañada -- afortunadamente -- de una cualitativa, por ser estos compuestos los que exhiben la menor toxicidad aguda de todos los estudiados. Pero si los PCBs no presentan "per se" problemas toxicológicos especialmente graves, sí los originan unos productos que suelen aparecer como impurezas en los procesos de fabricación de algunos de los PCBs, tales son los clorodibenzofuranos y las -- clorodibenzodioxinas, que, encontrándose en concentraciones -- de ppm dentro de los PCBs (Vos et al. 1970), se ha demostrado, en experiencias de laboratorio, que pueden dar lugar a graves mortalidades en diferentes especies de animales (Higginbotham et al. 1968). La elevada toxicidad de estas impurezas, junto con la gran persistencia de los PCBs en el medio unida al -- hecho de que por sus cualidades industriales su utilización -- esté en aumento, hacen que los PCBs sean los compuestos que -- actualmente implican un mayor riesgo dentro de la contaminación del medio por productos clorados, al mismo tiempo que -- presentan una mayor dificultad para su erradicación.

Dentro del grupo de los plaguicidas fué necesario establecer, por simplificación, tres subgrupos en función de su analogía química: clorodifeniletanos, ciclodiénicos y hexaclorociclohexanos.

El primero, tanto por la marcada regularidad con la que aparece en todas las muestras como por ser sus niveles los máximos de los tres subgrupos considerados, comprende el pp'DDT, su isómero el op DDT, que le acompaña en las formulaciones técnicas, y sus productos de transformación, pp'DDE y pp'TDE, que en parte se forman en las especies consideradas y en parte son ingeridos como tales formando parte del alimento de dichas especies. Aunque existe una numerosa bibliografía sobre los efectos observados en especies fluviales sometidas experimentalmente a diversas concentraciones de distintos insecticidas organoclorados, apenas si existen datos acerca de la influencia de niveles residuales de plaguicidas sobre poblaciones marinas libres, y, además, las conclusiones obtenidas con determinadas especies no son extrapolables a otras afines, -- aún en zonas de contaminación residual semejante. Pese a todo, y basandonos en la extremada persistencia del DDT en el medio y en su toxicidad aguda, es indudable que la sólo presencia de estos compuestos xenobióticos ejerce un efecto negativo sobre los sistemas biológicos que los albergan.

Con una regularidad de aparición en las muestras similar a la del DDT, pero con unos niveles cuantitativamente menores, se encuentra el subgrupo de los hexaclorociclohexanos, integrado por el α HCH y el γ HCH, que exhiben una persistencia y una toxicidad aguda intermedia entre los clorodifeniletanos y los ciclodiénicos.

Por último, el subgrupo de los ciclodiénicos -- aldrín, dieldrín y heptacloro -- que queda caracterizado por una menor persistencia en el medio y por una toxicidad aguda que es la mayor de todos los subgrupos de plaguicidas aquí considerados, se presenta con una marcada irregularidad y los niveles son -- cuantitativamente -- los menos elevados de todos los encontrados.

De todo lo comentado se deduce que ninguno de los contaminantes detectados -- individualmente considerados -- se encuentra en cantidades que puedan dar lugar a mortalidades masivas o a alteraciones graves de la fertilidad de estas especies; ahora bien, está demostrado que estos productos xenobióticos -- aún a bajos niveles -- no actúan aisladamente, sino que mediante fenómenos de interacción pueden llegar a ser más peligrosos para la fauna que un único contaminante de superior importancia cuantitativa.

Dado que las especies muestreadas forman parte de una manera más o menos frecuente de la dieta humana, se hace imprescindible una comparación de los niveles detectados con los de ingestión máxima diaria aceptable por el hombre. Esta comparación queda recogida en las tablas XXXVII A-B y se ha llevado a cabo con dos de las especies que más frecuentemente forman parte de la alimentación humana, como son la sardina y la chirla. Así, en lo que hace referencia a la primera todos los valores de insecticidas encontrados en las tres zonas muestreadas (Cádiz, Málaga y Cartagena) son menores que los de ingestión máxima diaria aceptable para el hombre. En lo que concierne a las chirlas, y al igual que en el caso anterior, las cantidades halladas se revelan como inferiores a las máximas permisibles. Ahora bien, cabe señalar que las cifras reseñadas lo son para insecticidas considerados individualmente, por lo que sería necesario no desdeñar los fenómenos de potenciación que probablemente ocurran debido a la existencia en las muestras de una amplia gama de estos productos.

Por otra parte, los niveles de compuestos organoclorados hallados en los especímenes muestreados a lo largo de la costa, concuerdan de forma muy aceptable con los potenciales de bioconcentración que cabría esperar de la posición que dichas especies ocupan en las redes tróficas marinas. Así, en la figura 16 se ordenan las especies recogidas en función de los -

TABLA XXXVII-A.- Insecticidas organoclorados ingeridos con 1 kg de sardinas comparado con la ingestión máxima diaria aceptable por el hombre.

| <u>Insecticida</u> | <u>Sardinas de Cádiz(mg/kg)</u> | <u>Sardinas de Málaga(mg/kg)</u> | <u>Sardinas de Cartagena(mg/kg)</u> | <u>Ingestión máxima (mg/kg día)</u> |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Lindano | 0,008 | 0,008 | 0,007 | 0,0125 |
| Heptacloro | 0,001 | --- | --- | 0,0005 |
| Aldrín | --- | 0,001 | --- | 0,0001 |
| Dieldrín | 0,002 | 0,005 | 0,003 | 0,0001 |
| pp'-DDE | 0,054 | 0,253 | 0,162 | (a) |
| pp'-TDE | 0,027 | 0,073 | 0,026 | (a) |
| pp'-DDT | 0,082 | 0,102 | 0,051 | 0,0100 |

(a) Dada su baja toxicidad aguda para el hombre, no existen niveles estudiados.

TABLA XXXVII-B.-Insecticidas organoclorados ingeridos con 1 kg de chir-las, comparado con la ingestión máxima diaria aceptable por el hombre.

| <u>Insecticida</u> | <u>Chirlas de Málaga(mg/kg)</u> | <u>Chirlas de Cartagena(mg/kg)</u> | <u>Ingestión máxima (mg/kg día)</u> |
|--------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| Lindano | 0,004 | 0,021 | 0,0125 |
| Heptacloro | --- | 0,004 | 0,0005 |
| Aldrín | --- | --- | 0,0001 |
| Dieldrín | 0,002 | 0,008 | 0,0001 |
| pp'-DDE | 0,025 | 0,047 | (a) |
| pp'-TDE | 0,013 | 0,006 | (a) |
| pp'-DDT | 0,058 | 0,059 | 0,0100 |

(a) Dada su baja toxicidad aguda para el hombre, no existen niveles estudiados.

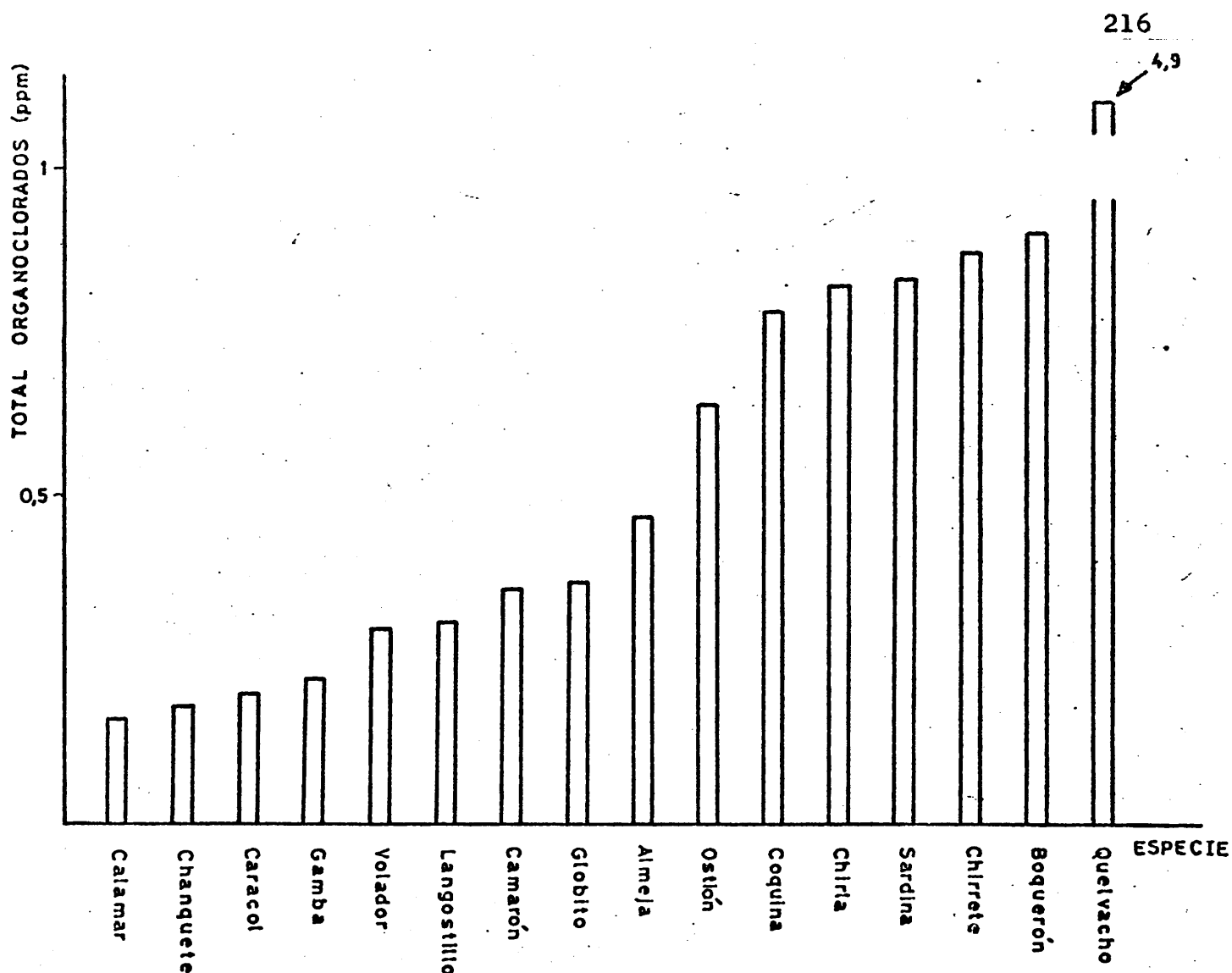


FIGURA 16.- Niveles medios totales de productos organoclorados detectados en las especies muestreadas.

niveles medios totales de compuestos organoclorados detectados y en la 17 estas mismas especies se agrupan en clases siguiendo el mismo criterio. Esta ordenación se ajusta satisfactoriamente a la posición trófica de las especies y clases consideradas, ya que las clases caracterizadas por una alimentación microfágica presentan unos niveles muy semejantes entre ellas y siempre inferiores a 1 ppm.; mientras que la clase --

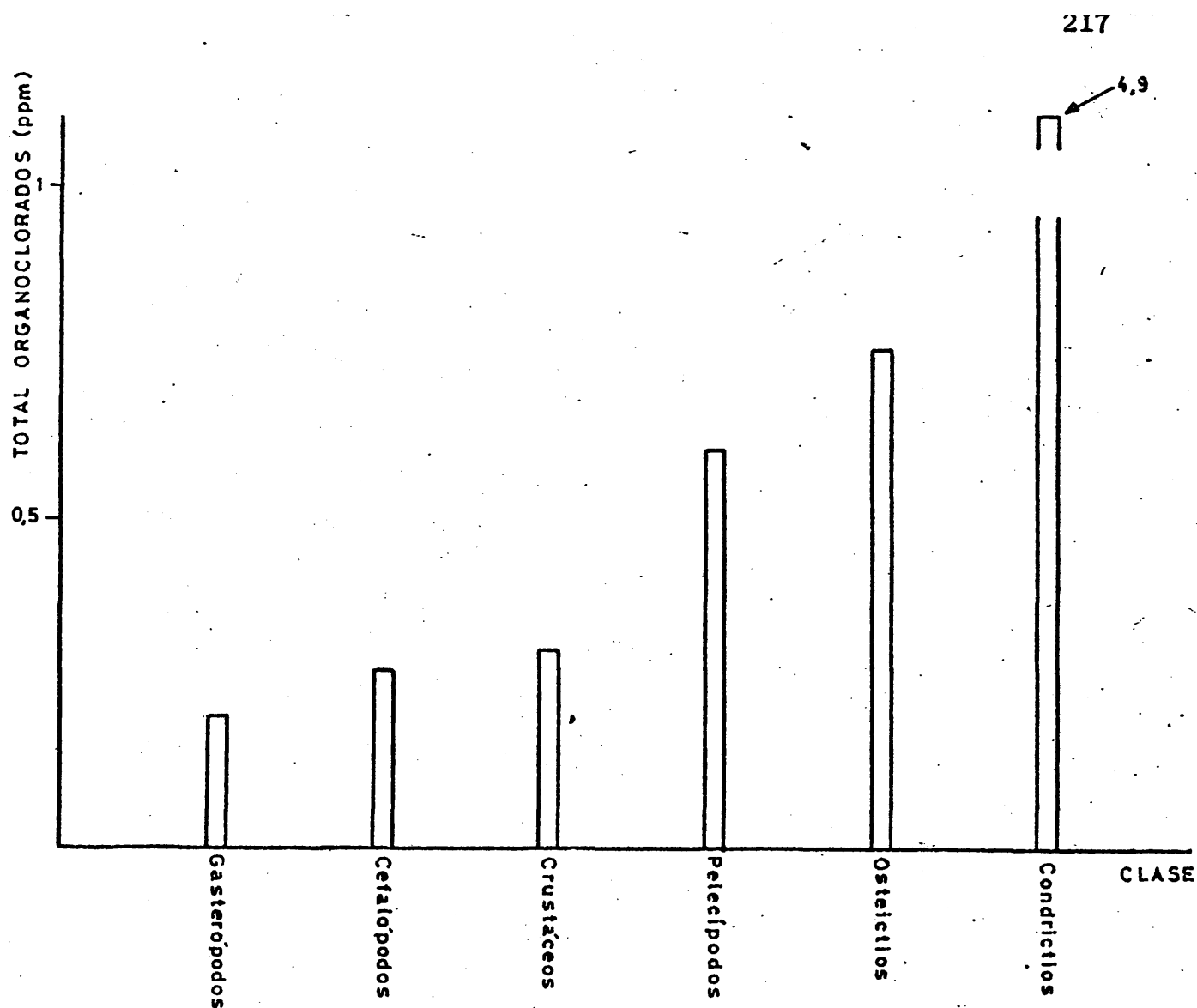


FIGURA 17.- Niveles medios totales de productos organo--
clorados detectados en las especies muestreadas y agrupadas -
en clases.

condriictios, que troficamente es depredadora, exhibe unos ni-
veles medios totales cercanos a las 5 ppm., en virtud del pro-
ceso de acumulación de productos clorados que tiene lugar en
sus órganos y tejidos a consecuencia de sus hábitos alimentici-
cios.

Es de destacar la íntima relación existente entre los ni

velos detectados en especies de escasa movilidad y los substratos abióticos sobre los que dichas especies se asientan. -- Así, especímenes de alimentación similar, como son las coquinas y almejas, exhiben concentraciones diferentes de compuestos organoclorados, ya que las primeras (que presentan niveles más elevados que las segundas) viven sobre arenas más finas, y está demostrado que los sedimentos de textura fina adsorben una mayor cantidad de hidrocarburos clorados que los de textura gruesa (Cannone 1975).

El examen de los órganos y tejidos llevado a cabo en el quelvacho, permite establecer que la tasa de acumulación de insecticidas es máxima en el hígado y mínima en el músculo, -- conforme cabe esperar de la liposolubilidad de los compuestos clorados. Las cantidades detectadas en el encéfalo son poco elevadas, con lo que -- dada la correlación entre contenido de contaminantes en el encéfalo y muerte, encontrada en otras especies -- si bien no es probable que se presenten por el momento mortalidades masivas, es indudable que la sola presencia de estos compuestos ejercen ya una influencia perniciosa sobre su metabolismo.

La realización de dos muestreos consecutivos en 1972 y 1973 en el Golfo de Cádiz sobre especies comunes, nos ha permitido constatar un aumento de la contaminación en esta zona.

Si bien la cuantificación exacta de este incremento se hace - problemática al no existir especies indicadoras establecidas para evaluar este crecimiento, se puede afirmar que los niveles totales de compuestos organoclorados aumentaron 1,6 veces en un año en las sardinas, mientras que los ostiones y almejas lo hicieron en 1,07 y 3,66 veces respectivamente. Ampliando la comparación con los datos obtenidos por Franco (1973), y ciñéndonos a los niveles de insecticidas encontrados en una especie común a ambos trabajos como es la sardina, se comprueba que los valores totales más elevados de todos los hallados en la costa mediterránea corresponden a los puntos extremos - de la zona muestreada (Barcelona, Palamós y Málaga con 0,46, 0,57 y 0,47 ppm. respectivamente), alcanzándose los valores - menores en los puntos medios (Castellón y Cartagena con 0,13 y 0,23 ppm), aún teniendo en cuenta el intervalo de tiempo -- transcurrido --tres años -- entre la toma de muestras en Barcelona, Palamós y Castellón y la efectuada en Cartagena y Málaga.

Comparadas las zonas estudiadas en este trabajo, como -- queda recogido en la figura 18, se constata que el área costera que presenta unos niveles más elevados de compuestos organoclorados es la situada frente a Málaga, seguida por las - de Cádiz, Cartagena y Almería, por este orden, tanto considerando insecticidas y bifenilos aisladamente o bien la suma de

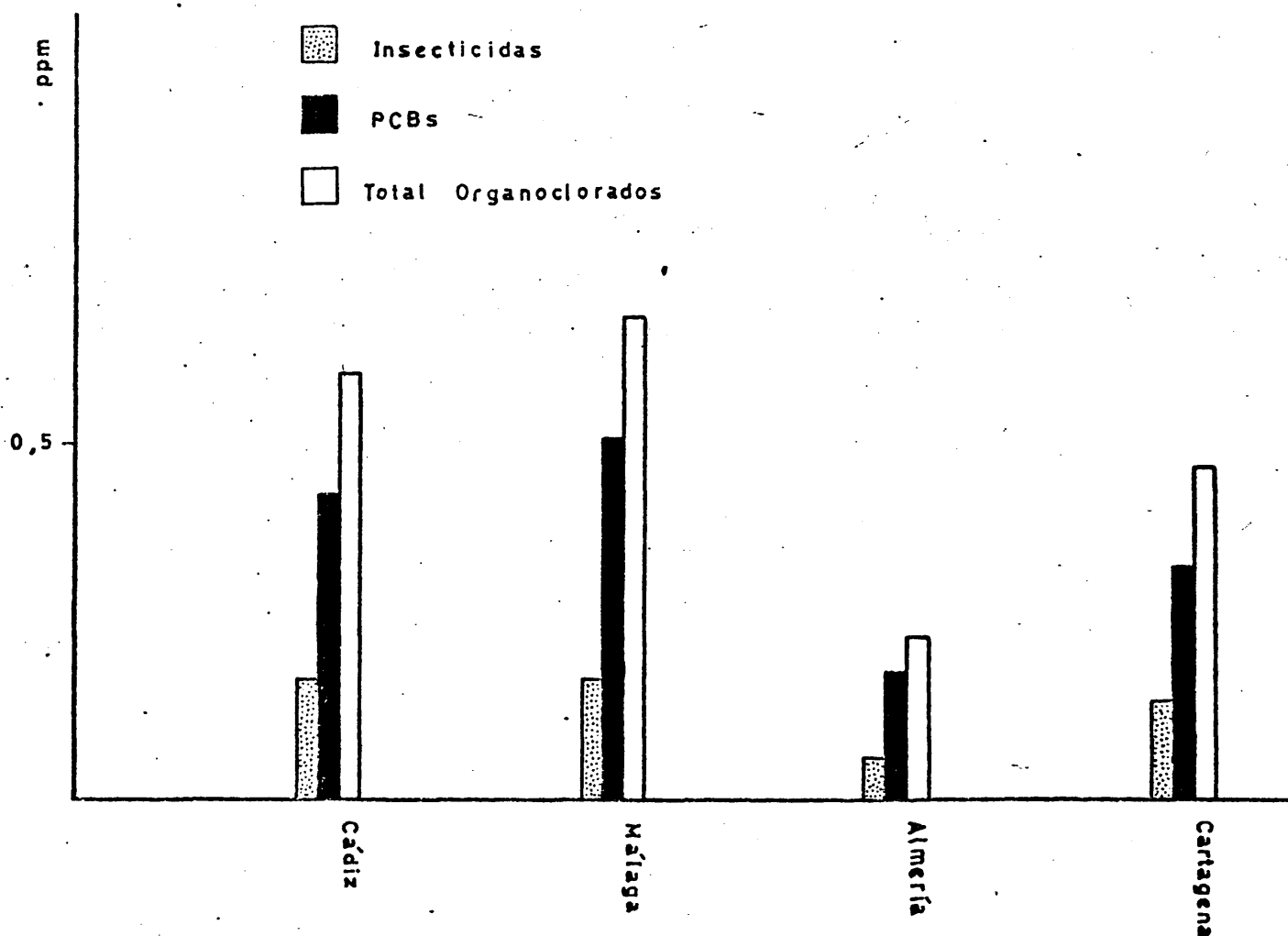


FIGURA 18.- Niveles medios, en ppm, de insecticidas, --- PCBs y totales de productos organoclorados encontrados en las zonas muestreadas.

de ambos, si bién es cierto que los niveles encontrados de -- plaguicidas en Málaga y Cádiz son sensiblemente equivalentes.

P A R T E I V :

R E S U M E N D E L A S C O N C L U S I O N E S

V.- RESUMEN DE LAS CONCLUSIONES

1.- Como observación previa conviene señalar que, además de los microcontaminantes cuyos niveles, evolución y posible significado ecológico constituyen el objeto de esta memoria, en toda la región abarcada por este estudio se patentiza un deterioro, en general muy grave, determinado por la incidencia de numerosos macrocontaminantes de diversa naturaleza y origen fundamentalmente industrial y urbano. La figura 19, que refleja dos aspectos del río Guadalquivir, en las provincias de Jaén y Sevilla, ilustra este extremo.

2.- Por lo que se refiere a los microcontaminantes organoclorados, cabe destacar, en primer lugar, su detección sistemática en la totalidad de las muestras estudiadas, lo que hace posible afirmar que sobre el área de influencia del río Guadalquivir, así como sobre las costas del Sur y Sureste de España, incide un proceso de contaminación crónica por hidrocarburos clorados de uso fitosanitario e industrial.

3.- Ninguno de los contaminantes detectados alcanza, -- por el momento, las concentraciones que suelen encontrarse -- asociadas, en la bibliografía, a mortalidades más o menos -- "espectaculares" de poblaciones silvestres, aunque resulta -- indudable que la simple existencia de niveles crónicos de es

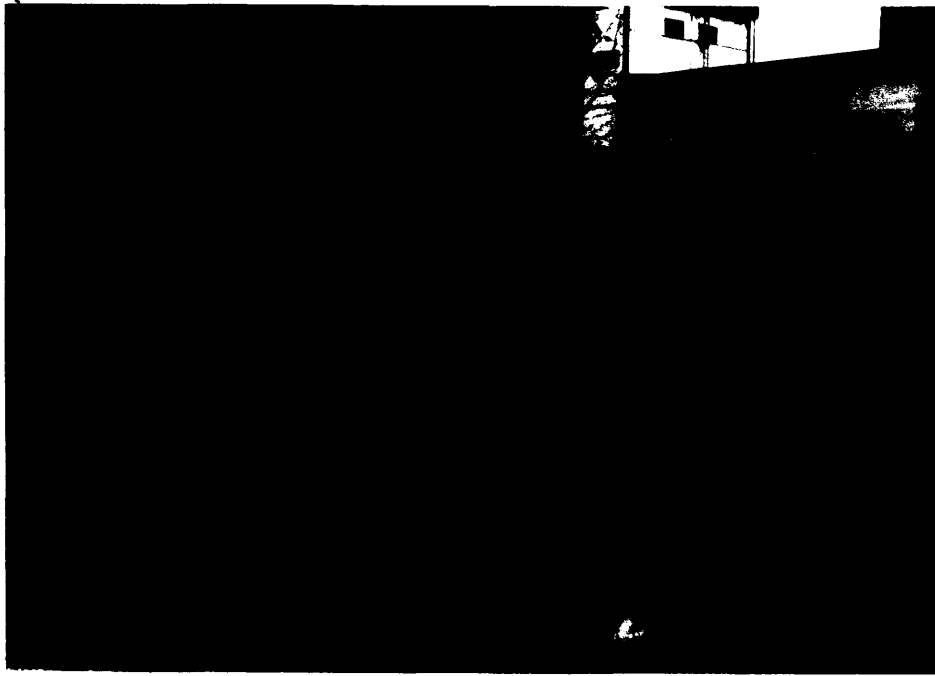


Figura 19.- Dos aspectos del vertido de aguas residuales de origen industrial al cauce del río Guadalquivir.

te tipo de compuestos xenobióticos ejerce ya, como señala -- Odum (1972) una presión sobre el flujo energético de las comunidades biológicas.

Por otra parte, en la valoración de los procesos toxicológicos crónicos y más si, como el que nos ocupa, vienen determinados por varios tipos moleculares entre los que pueden mediar procesos de potenciación recíproca, es preciso tener en cuenta otras circunstancias, que a continuación pasamos a señalar.

4.- Tanto por la regularidad con que se presentan como por las concentraciones que alcanzan, la incidencia de los diferentes grupos de contaminantes estudiados crece en el orden: ciclodiénicos -- hexaclorociclohexanos -- difeniletanos -- PCBs. No deja de constituir un aspecto favorable la escasa -- significación relativa de los primeros, que, por su elevada toxicidad, pueden clasificarse como los insecticidas organoclorados más peligrosos. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que la presencia de otros contaminantes con los que pueden interactuar sinérgicamente dificulta la valoración del riesgo implicado por una estructura particular.

Tampoco resultan de consideración -- aún excediendo las cifras alcanzadas por los anteriores -- los niveles de hexa-

clorociclohexanos. Pero si en el caso de los insecticidas ci clodiénicos podía estimarse, en base a la irregularidad con que se detectan, que su ingreso en las comunidades estudia-- das es de bajo nivel y ocasional, no cabe la misma consideraci ón acerca de los hexaclorociclohexanos, que, menos persis-- tentes que aquéllos, aparecen sistemáticamente en todas las muestras, sugiriendo la existencia de un proceso continuo de ingreso a ritmo cuando menos igual al de su degradación.

Es el grupo constituido por el DDT y sus dos principa-- les productos de transformación -- DDE y TDE -- el que alcanza, después de los PCBs, una mayor significación. Su constante presencia indica un proceso de ingreso análogo al señala-- do para el grupo anterior, si bien sus niveles mucho más al-- tos lo hacen suponer sensiblemente más intenso.

Finalmente, en relación con los PCBs cabe decir que, co-- mo ultimamente viene ocurriendo de un modo cada vez más notori o, constituyen casi sistemáticamente la fracción mayorita-- ria del total de contaminantes organoclorados detectados. Este tipo de compuestos, que se comercializan como mezclas de bifenilos de diferente grado de cloración, encuentran numerosa s aplicaciones en diversos sectores de la industria, por -- lo que su ingreso en el medio puede tener lugar a través de muy diferentes vias. En la actualidad es aún bastante incomun

pleto el conocimiento que se tiene acerca de sus implicaciones toxicológicas.

5.- La reiteración, en años sucesivos, de muestreos sobre diversas localizaciones, permite juzgar aproximadamente la evolución de los niveles de contaminantes organoclorados en el área estudiada. En efecto, y aún cuando resulta aventurado resumir dicho proceso en una cifra única, durante el tiempo que transcurrió entre el primero y último muestreo, se produjo un aumento de los niveles globales de contaminantes organoclorados, en todas las especies en que fue hecha la comparación. Aunque es problemática la cuantificación de este incremento, ya que, por ejemplo, las garzas vieron elevados sus niveles en 23 veces durante los 26 meses que abarcó su estudio y el pato cuchara solo lo hizo en 1,02 veces en el intervalo de 6 meses comprendido entre sus dos muestreos, es difícil sustraerse a la impresión de alarma que sugiere la observación de la figura 20, que refleja el ritmo de incremento anual de compuestos organoclorados constatado en algunas de las especies estudiadas, y que es tanto más acusado cuanto más lo es el eslabón trófico que ocupan.

6.- Los muestreos realizados a lo largo del cauce del río Guadalquivir permiten establecer el grado de contaminación de la zona, que se manifiesta como notablemente elevado

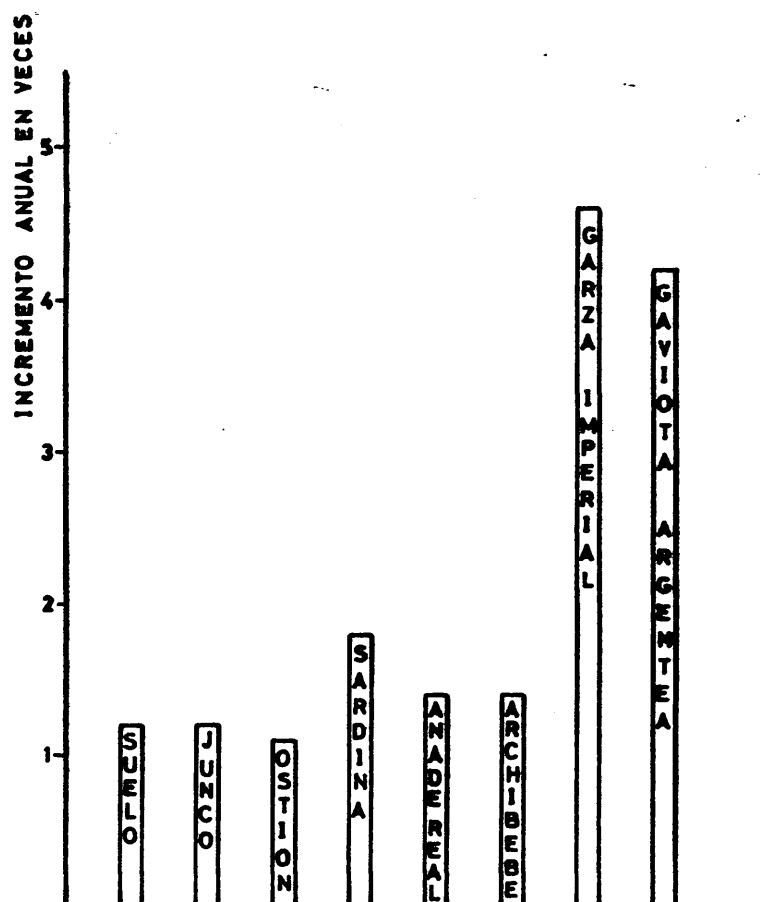


Figura 20.- Incremento anual, en veces, de -- compuestos orga--noclorados cons--tatado en algu--nas de las espe--cies analizadas.

teniendo en cuenta que solo se estudiaron los soportes abióticos y primeros eslabones de las cadenas tróficas que se --asientan en las márgenes de dicho río. Así pues, cabe pensar que los niveles hallados resultarían probablemente incrementados de considerar los eslabones superiores de las redes --tróficas. La fluctuación de niveles de contaminantes observada en distintos puntos del río, con valores máximos en aquellos que se encuentran próximos a núcleos urbanos e indus---triales de importancia (Andújar, Córdoba y Sevilla) y menos importantes en los alrededores de enclaves preponderantemen-

te agrícolas, permite suponer que este descenso de niveles - se debe a un proceso de dilución en virtud de los aportes de agua que proporcionan afluentes de caudal significativo más bien que por transformaciones de índole físico-químico-biológica de los productos clorados, en cualquier caso lentas.

7.- Respecto a la toma de muestras efectuada en la Reserva Biológica de Doñana, es posible afirmar de un modo inequívoco el hecho de que tanto los sustratos abióticos como la flora y fauna básicas del área estudiada contienen niveles residuales de contaminantes organoclorados. Toda vez que ninguno de estos productos se utiliza en toda la extensión de la Reserva, es obvio que dicha contaminación resulta en su totalidad importada, de lo cual se deduce que su futura evolución, así como su posible incidencia sobre la integridad ecológica de dicha Reserva se encuentran estrechamente vinculadas a un equilibrio regional más amplio y dependen, al menos en las actuales circunstancias -- la Reserva recibe aportes de agua de diversa procedencia --, de las medidas fitosanitarias e industriales que se impongan en las zonas vecinas.

8.- El estudio de los niveles presentes en una cadena trófica asentada en la zona de marismas del río Guadalquivir permite constatar el fenómeno de la magnificación biológica,

en particular y de un modo más claro, en lo que se refiere - al DDT y análogos estructurales, si bien no es tan espectacular como en los ejemplos que se han hecho clásicos en la literatura al respecto. Esta particularidad encuentra probablemente su explicación en el hecho de que la Reserva no es sede de actividad contaminante alguna, sino que, bajo este aspecto, se halla en circunstancias de importación total.

9.- El estudio sistemático de órganos y tejidos en las aves capturadas permite generalizar la consideración de que la acumulación es máxima en las gónadas y mínima en el encéfalo. Dado que se han encontrado correlaciones positivas entre contenido encefálico de contaminantes y muerte, es probable que estemos asistiendo a una depresión solapada de la reproducción que, aunque no sea acompañada de mortalidades - espectaculares, implica un deterioro irreversible de la población. A la misma conclusión se llega al observar las cantidades de DDE encontradas en huevos de distintas aves que, por su acción sobre el metabolismo del calcio, originan anormalidades en el grosor de la cáscara, lo cual repercute desfavorablemente sobre la tasa de natalidad de estas especies.

10.- Asimismo se ha comprobado que existe una correlación entre los niveles de hidrocarburos clorados encontrados en las aves y su posición en las redes tróficas. En efecto,

las que, por su alimentación depredadora, ocupan eslabones superiores exhiben unos niveles más elevados que aquellas -- que, por su alimentación fitófaga, se asientan en eslabones inferiores.

11.- Los niveles alcanzados en las especies de origen marino corroboran lo explicitado en el apartado anterior en el sentido de que el grado de contaminación es función de -- los hábitos tróficos de dichas especies. En efecto, los valores encontrados en un depredador típico como es el quelvacho exceden en cinco veces los hallados en especies microfágicas.

12.- Del mismo modo, -- y al igual que en las aves --, se constata una acumulación preferencial de los contaminantes en distintos órganos y tejidos del quelvacho de tal forma que las máximas concentraciones se presentan en el hígado -- aquí no fue posible el análisis de las gónadas -- y los mínimos en el encéfalo.

13.-

13.- La comparación de los niveles hallados en especies marinas que forman parte habitual de la dieta humana con los niveles de ingestión diaria permitidos sugiere que aquellos no superan el límite máximo aceptado por la O.M.S.

P A R T E V : B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

- Acker, L., & E. Shulte.- *Naturwissenschaften*, 57, 497 -- (1970).
- Anderson, D.W., J.J. Hickey, R.W. Risebrough, D.F. Hughes & R.E. Christensen.- *Can. Field Naturalist*, 83, 89 (1969).
- Bagley G.E., W.L. Reichel & E. Cromartie.- *J. Assoc. official Anal. Chemists*, 53, 251 (1970).
- Banharn, E.- *J. Plant. Sci.*, 41, 664 (1961).
- Baluja, G.- *Agroquim. Tecnol. Aliment.*- 7, 335 (1967).
- Baluja, G., J.M. Franco, M.A. Murado & M^a.E. Pereiro.- *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* LXVI (2), 157-166 (1970).
- Baluja, G., J.M. Franco & M.A. Murado.- *Inv. Pesq.* 37 (3) 593-620 (1973).
- Bitman, J., & H.C. Cecil.- *J. Agr. Food Chem.*, 18, 1108 -- (1970).
- Blus, L.J., C.D. Gish, A.A. Belisle & R.M. Prouty.- *Nature* 235 (5338), 376 (1972).
- Brown, R.M.- *Chemist Analyst* 36, 33 (1947).
- Bruun, B., & Singer A.- *Guía de las Aves de Europa*. Ediciones Omega S.A. Barcelona (1971).
- Butler, P.- *J. Appl. Ecol.*, 3, 253-259 (1966).
- Canonne, A.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 13, 196 -- (1975).
- Carson, R.- "Primavera Silenciosa". Ediciones Caralt. Bar

celona (1964).

Cecil, H.C., J. Bitman, R.J. Lillie, G.F. Fries & J. Verrett.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 11, 489 (1974).

Clegg, D.J.- Food Cosmetic Toxicol.- 2, 195 (1971).

Davis, G.D. & H. Hidu.- Fishery Bull., 67, (2) 393-404 (1966).

Dahlgren, R.B. & R.L. Linder.- J. Wildlife Management 36, (1972).

De Faubert Maunder, E.H., E.W. Codly, E.W. Hammond, J. Ro burn & J. Thompson.- Analyst, 89, 168 (1964).

Deyfruss, H.- Contribución a "La lucha contra la contaminación" . Ediciones de Promoción Cultural S.A., 105 (1974).

Doguchi & Fukano.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 13, 57 (1975).

Dowdeswell. Ecología Animal. Editorial Alhambra., 36 -- (1966).

Dustman.- Scientific Aspects of Pest Control, 345 (1966).

Duke, T.W., J.I. Lowe, & R.F. Reidinger.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 5, 171 (1970).

Franco, J.M.- Inv. Pesq., 37 (1) 115-145 (1973).

Fleming & Maines.- J. Econ. Entomol., 46, 467 (1953).

Fleming, Parker, Maines, Plasket & Mc Cabe.- Agr. Tech. Bull., 1266, 44 (1962).

Gato, M. & K. Higuchi.- Fukuoka Acta Medica, 60, 7 (1969).

Gallaher & Evans.- J. Agr. Research, 4, 445 (1961).

- Gracheva, G.V.- Vapn. Pitan., 29 75 (1970).
- Ginsberg & Reed.- J. Econ. Entomol., 47, 467 (1954).
- Hansen, D., P.R. Parrish, J.I. Lowe, A.J. Wilson & P.D. Wilson.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 6, 102 (1971).
- Harrington & Bidlinmayer.- J. of Wildl. Mgmt., 22 (1), 76-82 (1955).
- Hays, H. & R.W. Risebrough.- Auk 89, 19 (1972).
- Heath, R.G. & R.W. Risebrough.- XV Congress Internat. Ornithol., Den Haag, Sept. 1970 (1972).
- Henderson, C., A. Inglis & W.L. Johnson.- Pest. Monit. J. 5, 1 (1971).
- Hetrick & Anderson.- Science 162, 271-273 (1968).
- Higginbotham, G.R., A. Huang, D. Firestone, J. Verrett, J. Ross & A.D. Campbell.- Nature, 220, 702 (1968).
- Holden, A.V.- Pest. Monit. J., 4, 117 (1970a).
- Holden, A.V.- Nature, 228, 1220 (1970b).
- Holdgate, M.W.- Report Natural Environmental Research Council (1971).
- Hoorn, A.J.W., D.J. Boerwinkel & J.H. Koeman.- Comunicación privada a la Estación Biológica de Doñana (1973)
- Hutzinger, O., S. Safe & V. Zitzo.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 6, 209 (1971).
- Hickey & Anderson.- Science, 162, 271-273 (1968).
- Jensen, S.- New Scientist, 32, 612 (1966).
- Jensen, J., A.G. Johnels, S. Olsson & G. Otterlind.- Natu

re, 224, 247 (1969).

Johnson.- Trans. of the Fish. Soc.- 4, 136 (1968).

Jones, J.W., H.S. Alden.- Arch. Dermatol. Syphilol., 33, 1022 (1936).

Karlog, O., I. Kraul & S. Dalgaard-Mikkelsen.- Acta Vet. Scandinavica, 12, 310 (1971).

Keil, J.E., L.E. Priester & S.H. Sandifer.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 6, 156 (1971).

Koeman, J.H., M.C. Ten Noewer De Brauw & R.H. De Vos.- Nature, 221, 1126 (1969).

Kormondy.- Conceptos de Ecología". Alianza Editorial, 243 (1973).

Lozano Rey.- "Los principales peces marinos y fluviales de España". Subsecretaría de la Marina Mercante, (1964).

Lichtenstein & Schulz.- J. Econ. Entomol., 52, 289 (1959)

Lichtenstein, De Pew, Eshbaugh & Slesman.- J. Econ. Entomol., 53, 136 (1960).

Lichtenstein, E.P., K.R. Schulz, T.W. Fuhremann & T.T. Liang.- J. Econ. Entomol., 62, 761 (1969).

Lincer, J.L. & D.B. Peakall.- Nature 228, 738 (1970).

Lincer, J.L. & D.B. Peakall.- Environ. Pollut., (1972).

Macek.- J. Fish. Res. Bd. Canada, 25, (9) 1787-1796 --- (1968).

Mac Phee & Chisholm.- J. Soil. Sci., 40, 59 (1960).

Mc Cune, E.L., J.E. Savage & B.L. O'Dell.- Poultry Sci., 41, 295 (1962).

Mc Laughlin, J., J.P. Marliac, M.J. Verrett, M.F. Mutchler & O.G. Fitzhugh.- Toxicol. Applied Pharmacol., 5, 760 -- (1963).

Miller, J.W.- U.S. Public Health Record, 59, 1085 (1944)

Monsanto Co.- Tech. Bull. O/PL-306 (1967).

Moriarty, F.- Entomol. Expt. & Applied 12, 206 (1969).

Murado, M.A.- Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 31 (1972).

Murado, M.A.- " A contaminación en Galicia". Editorial Akal. Madrid., 25 (1975).

Musial, Hutzinger, Zitko & Crocker.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 12, 258 (1974).

Odum, E.P.-"Ecología". Compañía Editorial Continental. Mexico., 66 (1971).

Odum, E.P.- " Ecología". Editorial Interamericana. Mexico 479 (1972).

Onley, J.H. & P.A. Mills.- J.A.O.A.C., 45, 983 (1962).

Peakall, D.B.- Nature, 216, 505 (1967).

Peakall, D.B.- Scientific American mayo (1970).

Polivka & Lichtenstein.- J. Econ. Entomol., 52, 124 --- (1959).

Porter & Wiemeyer.- Science, 165, 199-200 (1969).

Presst, I. & D.J. Jefferies.- Bird Study, 16, 168 (1969).

Presst, I. & N.W. Moore.- Environ. Pollution, 1, 3, -- (1970).

Randolph, Crisholm, Koblitsky & Gaines.- Texas Agr. Expt. Sta. MP 447 (1960).

Ratcliffe.- Nature 215, (5097) (1967).

Rehfeld, B.M., R.L. Bradley & Jean and M.L. Sunde.- Poultry Sci., 50, 1090 (1971).

Reynolds, L.M.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 4, (3),- 128 (1969).

Risebrough, R.W., P. Reiche, D.B. Peakall, S.G. Herman & M.N. Kirven.- Nature, 220, 1098 (1968).

Risebrogh, R.W., J.L. Florant & D.D. Berger.- Can. Field Naturalist, 84, 247 (1970).

Ritcey, W.R., G. Savary & K.A. Mc Cully.- Can: J. Pub. Health, 63, 125 (1972).

Roberts, Crisholm, Koblitsky.- J. Econ. Entomol., 55, 153 (1962).

Savage, E.P., J.D. Tessari, J.W. Malberg, H.W. Wheeler & J.R. Bagby.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 9, 222 (1973).

Sodergen.- Oikos, 19 (1) 126-138 (1968).

Stickel, L.F., W.H. Stickel & R. Christensen.- Science, 151, 1549 (1969).

Street, J.C., F.M. Urry, D.J. Wagstaff & A.D. Blau.- Presented Amer. Chem. Soc. meeting, Sept. 8-12, New York (1969).

Tanaka, K., S. Fujita, F. Komatsu & N. Tamura.- Fukuoka Acta Medica, 60, 142 (1969).

Tucker, R.K. & D.G. Crabtree.- U.S. Department of Interior, Resource Pub. No. 84 (1970).

Turk, Turk & Wittes.- "Ecología, contaminación y medio ambiente". 48 (1973).

Tyaschenberg & Avens.- J. Econ. Entomol. 53, 269 (1966).

Ulfstrand, S., A. Sodergren & J. Rabol.- Nature, 231, 467 (1971).

Vermeer, K. & L.M. Reynolds.- Can. Field-Naturalist, 84 117 (1970).

Voigt, J.- "La destrucción del equilibrio ecológico". -- Alianza Editorial. Madrid. 45-46 (1971).

Vos, J.G. & J.H. Koeman.- Toxicol. Applied Pharmacol., 17 656 (1970).

Vos, J.G., H.L. Van Der Maas, M.C. Ten Noewer De Brauw & R.H. De Vos.- Food Cosmetic Toxicol., 8, 625 (1970).

Wheatley & Johnson.- J. Amer. Soc. Sugar Beet. Technol., 11, 649 (1962).

Wildish, D.J.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 5, 202 (1970).

Wong & Kaiser.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 13, 249, (1975).

Wurster.- Science, 159 (3822) 1474-1475 (1968).

Wurster.- "Chemical Fallout-Current Research on Persistent Pesticides. Springfield, Chas. C. Thomas, Publisher. 368-407 (1969).

Yap, H.H.- Nature, 223, 61. (1971).

Young & Rawlins.- J. Econ. Entomol., 51, 11 (1958).

Zikto, V.- Bull. Environ. Contam. Toxicol., 6, 464 (1971)